Année scolaire
1951-1952

THÈSES

N° 1

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

(Diplôme d'État)

PAR

Jean-Raoul-Antoine CANELLAS

Licencié ès Sciences
Pharmacien
Assistant à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux

Né à PARIS (XX^e^), le 31 mars 1923

1° **Thèse :** FLOCULATION DES EAUX BICARBONATÉES FERRUGINEUSES. ETUDES PHYSICOCHIMIQUES.

2° **Thèse :** NOTIONS RÉCENTES SUR LA FLORE DES EAUX MÉDICINALES.

Soutenues le vendredi 1^er^ février 1952 devant la Commission d'examen.

MM. CREYX, professeur ..... *Président.*
CASTAGNOU, professeur .....
GIRARD, professeur ..... } *Juges.*
BLANQUET, professeur .....
CAZAUX, maître de conf. agrégé.

BORDEAUX
IMPRIMERIES DELMAS
6, place Saint-Christoly

1952

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536508_0054

Année scolaire
1951-1952

THÈSES

N° 1

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

(Diplôme d'État)

PAR

Jean-Raoul-Antoine CANELLAS

Licencié ès Sciences
Pharmacien
Assistant à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux

Né à PARIS (XX^e^), le 31 mars 1923

1° **Thèse :** FLOCULATION DES EAUX BICARBONATÉES FERRUGINEUSES. ETUDES PHYSICOCHIMIQUES.

2° **Thèse :** NOTIONS RÉCENTES SUR LA FLORE DES EAUX MÉDICINALES.

Soutenues le vendredi 1^er^ février 1952 devant la Commission d'examen.

MM. CREYX, professeur ..... *Président.*
CASTAGNOU, professeur .....
GIRARD, professeur ..... } *Juges.*
BLANQUET, professeur .....
CAZAUX, maître de conf. agrégé.

BORDEAUX
IMPRIMERIES DELMAS
6, place Saint-Christoly

1952

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

DOYENS HONORAIRES : MM. DUPÉRIÉ, CHELLE.

DOYEN : M. PORTMANN.

ASSESSEUR : M. SIGALAS.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. A. MANDOUL, GUYOT, ANDÉRODIAS, ROCHER, LANDE, DUVERGEY, CARLES, LEURET, PERY, LABAT, CHARRIER, DUBREUIL, MACHEBŒUF, CRUCHET, DUPÉRIÉ, CHELLE.

PROFESSEURS :

	MM.		MM.
Clinique médicale	N...	Médecine expérimentale	AUBERTIN.
id.	CREYX.	Clinique ophtalmologique	BEAUVIEUX.
Clinique chirurgicale	PAPIN.	Clinique chirurg. inf. et orthop.	LOUBAT.
Clinique chirurgicale	MASSÉ.	Clin. des maladies infectieuses	N...
Clinique d'accouchements	RIVIÈRE.	Chimie biologique et médicale	TAYEAU.
Clinique gynécologique	MAGENDIE.	Physique méd. et pharmaceutique.	PIFFAULT.
Anatomie pathol. et microsc. clin.	DE GRAILLY.	Méd. col. et clin. mal. exotiques.	BONNIN.
Anatomie	N...	Clin. malad. cutanées et syphilit.	JOULIA.
Anatomie générale et histologie.	MAYER.	Clin. des mal. des voies urinaires.	DARGET.
Hygiène et clin. de la tubercul.	PIÉCHAUD.	Clin. mal. nerveuses et mentales.	DELMAS-MARSALET.
Médecine légale et du Travail.	DERVILLÉE.	Clin. d'oto-rhino-laryngologie	PORTMANN.
Electroradiol. et clin. d'él. médic.	REBOUL.	Toxicologie et hygiène appliquée.	CASTAGNOU.
Chimie	N...	Clinique odonto-stomatologique	DUBECQ.
Matière médicale	GOLSE.	Clin. méd. des mal. des enfants.	FONTAN.
Pharmacie	VITTE.	Botanique et cryptogamie	GIRARD.
Physiologie	FABRE.	Thérapeutique	BROUSTET.
Zoologie et parasitologie	R. SIGALAS.		

PROFESSEUR A TITRE PERSONNEL : M. MESNARD (Pharmacie).

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

MM. PERRENS (Maladies mentales). — DUFOUR (Anatomie).
BLANQUET (Physique pharmaceutique).

MAITRES DE CONFÉRENCES AGRÉGÉS :

	MM.		MM.
Parasitologie	PAUTRIZEL.	Pharmacie (1re Section)	R. GOLSE.
Physiologie	Mlle ROUGIER.	Pharmacie (2e Section)	MASQUELIER.
Bactériologie	MOUSTARDIER.	Pharmacie (3e Section)	CAZAUX.

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

	MM.		MM.
Médecine générale	SARIC.	Ophtalmologie	BESSIÈRE.
id.	DUBARRY.	Oto-rhino-laryngologie	DESPONS.
id.	F.-J. TRAISSAC	Dermatologie et syphiligraphie	LE COULANT.
id.	BERGOUIGNAN.	Pédiatrie et Puériculture	VERGER.
id.	LENG-LEVY.	Méd. légale et méd. du Travail.	L'ÉPÉE.
Chirurgie générale	POUYANNE.	Electroradiologie	LACHAPÈLE.
id.	LAUMONIER.	Odonto-stomatologie	MARONNEAUD.
id.	CHAVANNAZ.	Urologie	LANGE.
Obstétrique	MAHON.		
Obstétrique	CHASTRUSSE.		

COURS COMPLÉMENTAIRES :

	MM.		MM.
Médecine opératoire	DUFOUR.	Médecine légale	L'EPEE.
Accouchements	CHASTRUSSE.	Pharmacie galénique	MESNARD.
Puériculture	VERGER.	Organographie et Physiol. végét.	TEMPERE.
id.	PERY.	Chimie biologique	NEUZIL.
Législation pharmaceutique	POPLAWSKI. COUSTOU.	Pathologie chirurgicale	LAUMONIER.
Anatomie	RIGAUD.	id.	VILLAR.
Chimie minérale	BABIN.	Zoologie pharmaceutique	BAILENGER.
Cryptogamie	LAUBIE.	Hydrologie pharmaceutique	CAZAUX.

Le Secrétaire de la Faculté : ROUGERIE.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK GENT

FLOCULATION

DES

EAUX BICARBONATÉES FERRUGINEUSES

ÉTUDES PHYSICOCHIMIQUES

INTRODUCTION

Au cours de l'important travail sur le pouvoir anagotoxique des eaux minérales qui fut effectué au Laboratoire d'Hydrologie pendant ces quinze dernières années, sous la direction de MM. M. Creyx et P. Cazaux, l'étude de l'influence de la floculation vint obligatoirement s'intégrer dans le cadre de ces longues recherches.

Le choix de ces auteurs se porta sur un groupe d'eaux dont la floculation est spectaculaire : les eaux bicarbonatées ferrugineuses, et plus particulièrement celle de Bernadie-Cerisier, qui présente le grand avantage, grâce au procédé de Mme Blanquet et Armand, de pouvoir être reçue au Laboratoire dans l'état qu'elle possède au griffon.

Les différences considérables enregistrées entre l'action phylactique de l'eau à l'état « vivant » et de l'eau floculée nous amenèrent à reprendre un certain nombre de recherches physico-chimiques sur ces eaux en cours de floculation.

Nous espérons que ce travail, qui vient prendre sa place à côté de ceux effectués par Mme Blanquet et ses élèves, apportera quelques éclaircissements à ce phénomène de si grande importance quant à l'utilisation et à la biologie des eaux minérales.

Avant de clore cette introduction, nous tenons à exprimer à M. le Pro-

fesseur M. Creyx nos sentiments de très vive et respectueuse gratitude pour nous avoir accueilli dans son Laboratoire d'abord comme étudiant, puis comme assistant de ce service d'Hydrologie et Climatologie auquel il tenait tant.

Que M. le Professeur R. Girard veuille trouver ici nos remerciements et l'assurance de notre reconnaissance pour nous avoir accepté dans son service lors du transfert du poste que nous occupions au Laboratoire d'Hydrologie et pour nous avoir facilité la continuation de ce travail inaugural.

A M. le Professeur R. Castagnou, qui nous a fait le grand honneur de siéger dans notre jury de thèse et dont les conseils nous ont toujours été très précieux, nous exprimons notre profond dévouement.

M. le Professeur P. Blanquet a bien voulu mettre à notre disposition son matériel personnel, et nous a prodigué une aide précieuse; nous l'assurons de nos sentiments les plus reconnaissants.

Que M. P. Cazaux, maître de conférences agrégé, soit assuré de notre profonde gratitude pour la bienveillante sollicitude dont il n'a cessé de nous entourer au cours des nombreuses années passées près de lui; qu'il trouve ici nos plus sincères remerciements pour les conseils précieux qu'il nous a dispensés au cours de la discussion de tous nos résultats. Nous l'assurons de notre respectueux attachement.

Nos remerciements vont encore à Mme Blanquet, professeur à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie et directeur de l'Institut d'Hydrologie de Clermont-Ferrand, qui a bien voulu abandonner ses occupations pour effectuer nos prélèvements; à M. le Professeur Piffault, professeur de physique médicale et pharmaceutique, qui a bien voulu nous tolérer pendant de nombreuses heures dans son service; à M. le Docteur J. Duhamel, assistant du Laboratoire de physique, dont les connaissances mathématiques nous ont été d'un grand secours; à M. G. Tempère, chef de travaux, et M. H. Laubie, assistant, qui ont dû souvent faire une partie de notre travail au Laboratoire de Botanique et Cryptogamie, pour nous permettre de continuer nos recherches.

Nous n'aurions garde enfin d'oublier M. J. Dartenuc, qui passa de longues heures à monter certains de nos appareils, et M. L. Cauquil, toujours si dévoué à notre égard.

PREMIÈRE PARTIE

LA FLOCULATION DES EAUX MINÉRALES

« ...Les eaux minérales ont quelque chose de mystérieux, de vivant... »
(Prof. M. Creyx.) [11].

Les eaux minérales prélevées directement à l'émergence possèdent des propriétés physico-chimiques et biologiques entièrement différentes de celles qu'elles présentent après conservation plus ou moins longue sans aucune précaution spéciale. Ce phénomène semble général, bien qu'il passe inaperçu dans certaines eaux dites « oligométalliques »; il est, au contraire, particulièrement net avec les eaux bicarbonatées ferrugineuses. Aussi est-il tout naturel de s'adresser à ce groupe, lorsqu'on veut effectuer une étude de ce processus physico-chimique.

De telles eaux laissées au repos, au contact de l'air, présentent bientôt en surface un louche qui gagne peu à peu toute la masse. L'eau prend alors une teinte spéciale légèrement bleuâtre, qui vire au jaune ocre en même temps que se rassemble un précipité, qui a reçu le nom de floculat; celui-ci ne tarde pas à sédimenter sur les parois du récipient tandis que le liquide redevient peu à peu limpide. La formation du trouble demande environ deux heures, et la sédimentation se terminerait en un temps approximatif de vingt-quatre heures.

Si l'eau continue à séjourner au contact de l'air, on voit se produire un deuxième phénomène : en surface se constitue un très léger voile blanc provenant de l'insolubilisation d'une partie des carbonates alcalino-terreux; ces derniers se forment par départ de l'anhydride carbonique aux dépens des bicarbonates.

Ces deux stades successifs constituent dans leur ensemble la floculation des eaux minérales.

La floculation est due essentiellement à deux causes : 1° l'action de l'oxygène de l'air; 2° le départ de l'anhydride carbonique. Elle modifie d'une façon considérable la composition chimique de l'eau, surtout lorsqu'elle s'accompagne d'évaporation et du contact prolongé de l'eau floculée avec son floculat.

De très nombreux auteurs ont étudié cette question en 1875,

Garrigou [20], le premier, a signalé, en effectuant l'analyse de la « Source Vieille » des Eaux-Bonnes, l'existence dans l'eau minérale de deux matières « *organiques* » complètement différentes : l'une, cristalloïde, traverse le dialyseur; l'autre, colloïdale, est retenue par la membrane.

En 1905, P. de Heen et H. Michels [25] émettent, d'après l'action des solutions colloïdales artificielles sur les graines en germination, l'hypothèse que l'action thérapeutique des eaux minérales est due à leurs colloïdes : « *Les substances caractéristiques et actives des eaux minérales se trouvent d'ordinaire en quantités trop minimes pour agir d'une manière efficace au point de vue chimique. Il y a plutôt lieu de supposer qu'elles provoquent une excitation par suite du dégagement d'énergie résultant de l'absence d'équilibre ionique, conséquence de la petitesse des particules. C'est ce dégagement d'énergie qui les maintient en suspension.* »...

« *En effet, comment expliquer autrement ce fait que les eaux minérales, bien qu'elles conservent la même composition chimique, perdent par l'embouteillage leurs propriétés médicinales ? En admettant notre hypothèse, la mort des eaux minérales serait due à la simple sédimentation des particules en suspension dans l'eau.* »

En 1907, Foucaud et Chamagne [19] réalisent, au moyen d'un sac de viscose, la dialyse des eaux de Vichy et isolent un dépôt blanc jaunâtre où ils décèlent par les méthodes de précipitation et de transport électrique la présence et le signe de divers colloïdes. Ils concluent que ces derniers existent dans toutes les eaux de Vichy, à l'exception de la « Source Célestins ».

En 1910, Daniel [12], effectuant différentes recherches : examen à l'ultramicroscope, réactions des colloïdes, transport électrique et action catalytique, établit une liaison entre la variation de la radio-activité et la stabilité des colloïdes. Pour lui, la disparition de la radio-activité entraînerait une modification du champ électrique provoquant la floculation des micelles.

Tous les auteurs que nous venons de citer affirment l'existence dans les eaux minérales de colloïdes, mais n'abordent pas la question de savoir si ceux-ci existent initialement ou si, au contraire, ils se forment secondairement après l'émergence.

C'est Glénard [24], en 1910, qui résolut ce problème en effectuant une étude du pouvoir catalytique du fer. Après une série d'examens au griffon, cet auteur déclare : « *Les colloïdes de l'eau de Vichy sont constitués par de l'oxyde de fer en voie de précipitation, et c'est le premier temps de cette précipitation qui confère à l'eau son caractère colloïdal. Le fer arrive des profondeurs de la terre à l'état de carbonate de fer ou, en tout cas, il se trouve dissous dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique sous pression. Arrivé à l'air libre, l'acide carbonique se dégage et l'oxyde de fer seul, ou entraînant avec lui d'autres éléments, précipite. Les grains d'abord très fins, ultramiscroscopiques, s'agglomèrent, puis bientôt préci-*

pitent sur les parois du récipient. » Ainsi, pour Glénard, le processus de la floculation se ramenait à un dégagement de l'anhydride carbonique dissous dans l'eau.

En 1924, étudiant les eaux ferrugineuses de Spa, dont certaines contiennent jusqu'à 25 et même 32 milligrammes de fer par litre, Henrijean et Kopaczewski [26] mettent en évidence la présence d'un hydrosol électropositif du fer. D'Arsonval et Bordas [2] reprennent leurs conclusions, préconisant le prélèvement de l'eau à l'abri de l'air et sous une atmosphère d'anhydride carbonique : « *Il semble que la floculation ne soit pas due exclusivement à une rupture d'équilibre provoquée par le dégagement d'anhydride carbonique, et peut-être que, devant cette stabilisation spéciale, l'examen à l'ultramicroscope permettrait de découvrir des micelles colloïdales.* » D'Arsonval et Bordas émettaient donc déjà l'hypothèse que le départ du gaz carbonique n'est peut-être pas la seule cause du phénomène.

En 1934, MM. Armand et Lescœur [1] montrent le rôle capital joué par l'oxygène de l'air. L'année suivante, Mme L. Blanquet et M. Armand [4] font pénétrer dans une cuve de Biltz en quartz, à l'abri de l'air et dès son émergence, une eau minérale qu'ils examinent à l'ultramicroscope. Dans cette cuve, la présence de micelles est extrêmement rare; une seule est observable tous les cinq ou six champs, après avoir fait circuler une grande quantité d'eau dans la cuve. A ces micelles, ils donnent le nom de « *colloïdes originels* » et supposent qu'il s'agit là des oligo-éléments, plus particulièrement des métaux lourds contenus à dose infinitésimale qui peuvent être seulement décelés par la méthode spectrographique.

Plaçant la cuve au contact de l'air, ils continuent l'examen et laissent l'oxygène de l'air diffuser très lentement dans le liquide. Lorsque la partie se trouvant sous l'objectif de l'ultramicroscope est atteinte, le champ noir se constelle d'étoiles petites et brillantes, animées de mouvements rapides ayant les caractéristiques des mouvements browniens : giration de la particule sur elle-même et translation d'ensemble. Si l'examen se prolonge pendant une ou deux heures, on voit les micelles continuer à grossir, leurs mouvements devenir de plus en plus lents; enfin, des agglomérats apparaissent, et le mouvement cesse complètement. Si la cuve est maintenue à l'abri de l'air ou sous une atmosphère d'anhydride carbonique, on n'observe rien de semblable.

Ces expériences montrent le rôle prépondérant des phénomènes d'oxydation, dus à l'oxygène de l'air, au cours du processus de floculation. Ces auteurs, ayant en outre déterminé par cataphorèse dans la cuve elle-même le signe des colloïdes, notent que le transport des colloïdes se fait vers l'anode.

En résumé, pour Mme Blanquet et Armand, la marche de la floculation s'effectue de la façon suivante :

Le fer se trouve dans l'eau sous forme de bicarbonate de Fe^{++}; celui-ci est transformé par l'oxygène de l'air en sel de Fe^{+++} qui, très instable,

se décompose immédiatement en donnant de l'hydroxyde ferrique. La grande dilution du fer et l'alcalinité du milieu sont des conditions optimums pour l'obtention de ce dernier à l'état colloïdal. Mais, comme on se trouve en présence d'électrolytes qui constituent l'un des plus actifs facteurs de floculation par neutralisation des charges des micelles, on observe la précipitation totale des particules d'hydroxyde ferrique.

A côté de ce phénomène de neutralisation des charges des micelles, Mme Blanquet a montré qu'il existe d'autres phénomènes électriques de contact à la sortie du griffon entre l'eau minérale et la colonne métallique d'adduction. Dans un rapport présenté aux « *Journées thérapeutiques de Paris* » en 1946, Mme Blanquet déclare : « *L'oxydation n'est pas la seule cause de formation de l'oxyde ferrique colloïdal; certains phénomènes de contact y contribuent, et le départ du gaz carbonique des bicarbonates se transformant en carbonates neutres; néanmoins, l'oxydation est, sans aucun doute, la cause dominante.* »

La modification de la composition chimique de l'eau après floculation a été étudiée principalement par Mlle Davoust [13] au moyen de la méthode spectrographique, appliquée aussi bien à l'eau floculée qu'à son floculat, et ceci sur un assez grand nombre d'eaux ferrugineuses. Mlle Davoust arrive aux conclusions suivantes : le fer disparaît intégralement, et sa précipitation entraîne soit totalement, soit partiellement, un certain nombre d'éléments :

Fe — Cu — Gl — Ba — Sr — Mn, précipitent totalement;
Ca — Mg — Si — As, précipitent partiellement;
Na — K — B, ne précipitent pas du tout.

La disparition des alcalino-terreux est étroitement liée au départ de l'anhydride carbonique, qui provoque la transformation des carbonates acides en carbonates neutres, beaucoup moins solubles.

La disparition des métaux lourds est probablement due au « *collage* » de l'eau par l'hydrate ferrique, car on considère que ces éléments se trouvent dans les eaux minérales sous forme colloïdale. C'est ainsi que Piéry, Enselme et Jourdain [36] ont montré que l'arsenic est entraîné par un phénomène d'adsorption.

Des travaux de Mme Blanquet et Armand, il ressort que dans une eau floculant à l'air libre on se trouve en présence de :

— un phénomène dû à l'oxydation qui provoque la disparition du fer seul;
— un phénomène de dégagement gazeux (CO_2) aboutissant à la transformation de carbonates acides en carbonates neutres moins solubles;
— un phénomène d'entraînement provoquant la disparition des métaux lourds.

Une eau floculée, que l'on a pu appeler « *eau morte* », n'aura plus rien de commun avec l' « *eau vivante* », qui sort du griffon, tant au point de

vue de sa composition qu'au point de vue de ses propriétés biologiques.

La conservation de ces eaux particulièrement fragiles posait un problème très délicat. En Belgique, à Spa, il fut résolu par simple addition d'acide citrique, qui agit probablement en complexant le fer. En France, l'addition d'un corps étranger quelconque est, à raison semble-t-il, formellement interdite. Mme Blanquet et Armand ont résolu ce problème de façon originale : grâce à leur procédé (1), on peut disposer au Laboratoire d'une eau présentant toutes les propriétés de l'eau « vivante ». On pourra d'ailleurs s'assurer de l'état de bonne conservation de l'eau au moyen de la réaction à la benzidine : l'application du réactif dû à G. Denigès [15] a été mise au point par Mme Blanquet et Mlle Davoust [4]. Divers auteurs avaient déjà proposé l'utilisation de différentes réactions (réaction de Kastle-Mayer, réaction au gaïacol), pour mettre en évidence la présence d' « *oxydases* » dans les eaux « vivantes ». La réaction à la benzidine est fidèle et facile à exécuter. Voici la façon d'opérer :

On ajoute à 10 ml. d'eau minérale 0,4 ml. de réactif à la benzidine (2) et une goutte d'eau oxygénée officinale. Il se développe immédiatement une belle coloration bleue, qui atteint son maximum d'intensité en dix minutes.

Cette réaction, due aux ions ferreux en présence de bicarbonates, indique que l'eau contient une certaine proportion de ces ions, et que, par conséquent, elle n'a pas encore floculé et est « vivante »; au contraire, une eau floculée ou « morte » ne donnera aucune coloration.

C'est avec l'eau de Bernadie (Augnat, Puy-de-Dôme), Source du Cerisier, que nous avons effectué toutes nos expériences. Cette eau a été mise en bouteilles suivant le procédé Armand-Blanquet.

Parmi les nombreuses recherches physico-chimiques, auxquelles nous pouvions faire appel, nous avons choisi les tests suivants :

— une technique d'analyse permuto-titrimétrique, qui nous a permis de suivre l'évolution de la minéralisation totale;
— quelques méthodes classiques d'analyse gravimétrique afin de connaître le sort de certains éléments;
— la mesure électrométrique du pH et du potentiel d'oxydo-réduction, qui rendent possible l'étude des métaux oxydables;
— des déterminations successives de la résistivité qui donnent la physionomie de l'eau dans une période très longue;
— enfin, des applications de la méthode polarographique d'électroanalyse montrant les variations : d'une part, de l'état physique de l'eau; d'autre part, de la dissolution de l'oxygène de l'air, et amenant, par suite, à la connaissance de la marche de l'oxydation.

(1) Brevets nos 799653 et 804006.
(2) Benzidine, 1 g.; acide acétique, 10 ml.; eau, qsp., 50 ml.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA FLOCULATION

CHAPITRE PREMIER

LES VARIATIONS DE LA MINERALISATION TOTALE

I. — La méthode permuto-titrimétrique.

Les applications de l'adsorption-permutation au dosage du bloc des cations dans différents liquides, notamment dans les eaux minérales, ont été particulièrement étudiées par L. Lescœur, directeur du Laboratoire de recherches hydrologiques de Vichy.

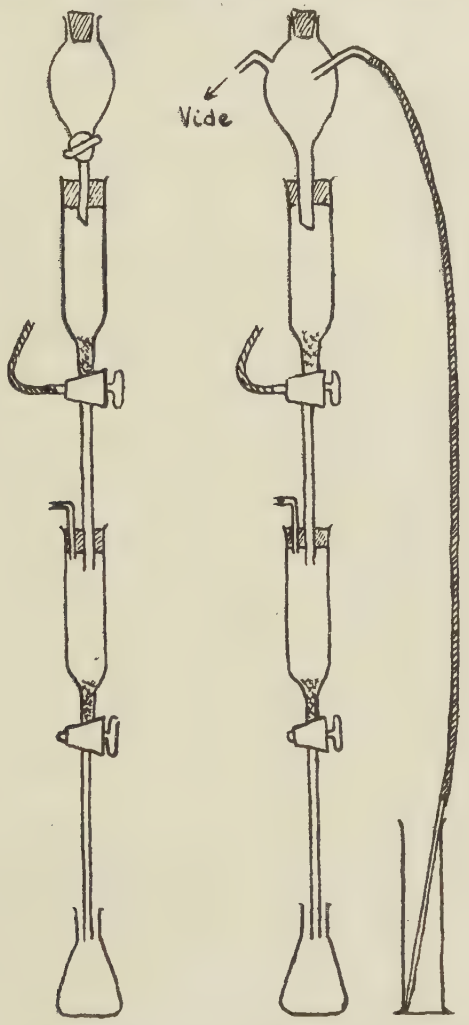
De nombreux détails sur cette technique ont été donnés : d'une part, dans un travail publié par L. Lescœur et Mme Géraud [32]; d'autre part, dans la thèse de doctorat en pharmacie de Mme Géraud [21]. C'est à ce dernier ouvrage que nous avons emprunté la plupart des indications que nous allons donner sur cette méthode.

On connaissait déjà, depuis longtemps, des substances naturelles constituées par des aluminosilicates hydratés, tel le mésotype $(Al_2\ Si_3\ O_{10})\ Na_2,\ 2\ H_2O$, que l'on a rangées sous les noms de zéolithes ou de permutites. Ces corps, dont la structure moléculaire est aujourd'hui bien déterminée, ont la propriété d'effectuer des échanges de base et principalement l'échange $2\ Na^+ \rightleftharpoons Ca^{++}$: le mésotype, par exemple, devient $(Al_2\ Si_3\ O_{10})\ Ca,\ 2\ H_2O$. A côté de ces substances naturelles, on a réalisé, ces dernières années, toute une série de zéolithes synthétiques dont la plupart, désignés sous le nom de « permutites sodiques », sont utilisés sur une grande échelle dans l'industrie pour débarrasser les eaux du calcium qu'elles contiennent et le remplacer par du sodium : traitement des eaux de chaudières, etc. Ces produits peuvent ensuite être régénérés à l'aide d'une solution quelconque de chlorure de sodium.

Il existe également des permutites, dites « acides », capables d'échanger les cations d'une eau contre des ions « hydrogène ». A ce groupe appartient le « zéocarb » des Etablissements Phillips et Pain (1), auquel s'est adressé L. Lescœur. Après avoir effectué l'étude physico-chimique du phénomène

(1) Brevets nos 784348 et 788692.

d'adsorption-permutation et des différentes façons de le réaliser, cet auteur a retenu le procédé par agitation suivi de perfusion. Pour effectuer facilement cette opération, L. Lescœur a imaginé un appareil constitué essentiellement par deux entonnoirs munis de robinets à trois voies et d'une douille longue d'environ 25 cm. Dans chacune de ces allonges, on



introduit 1 g. 5 environ de « zéocarb » après avoir garni la partie précédant le robinet d'un petit tampon de coton maintenu en place par trois pointes soufflées dans le verre.

Les deux parties sont montées sur un support, l'une au-dessous de l'autre : la partie supérieure servira de barboteur; la partie inférieure, de perfuseur. Au-dessus du barboteur, on pourra placer : soit une ampoule à décantation qui servira à la régénération du « zéocarb », soit une

ampoule aspiratrice qui servira au barbotage proprement dit. Cette dernière comprendra : d'une part, un ajutage abducteur relié à une trompe à vide; d'autre part, un ajutage adducteur pénétrant de quelques centimètres à l'intérieur; extérieurement, celui-ci est mis en relation, par un tube de caoutchouc muni d'une pipette effilée, avec une éprouvette destinée à recevoir les liquides à introduire au cours des dosages.

Le perfuseur recevra le liquide qui s'écoulera du barboteur.

La première partie du dosage comprend la préparation ou la régénération du « zéocarb ». Pour cela, on fait écouler goutte à goutte, au moyen de l'ampoule à décantation, environ 15 ml. de liquide régénérateur, dont la composition est la suivante :

HCl	70 ml.
H_2O dist.	qsp. 356 ml.

Par la même voie, on procède au lavage du « zéocarb » à l'aide d'eau distillée; tout ceci, sans agitation, en suivant les principes de la lixiviation. On poursuit le lavage jusqu'à ce que l'acidité du liquide soit neutralisée par deux gouttes de HONa 0,02 N en présence de rouge de méthyle. cette opération demande environ 20 minutes.

On effectue alors un nouveau lavage dans les conditions du dosage que nous allons exposer maintenant :

On adapte à la partie supérieure l'ampoule aspiratrice et on procède à son remplissage par aspiration de 20 ml. d'eau distillée versés dans l'éprouvette. Le barbotage est alors réalisé en reliant l'ampoule aspiratrice à la trompe à vide et en faisant pénétrer l'air par la tubulure latérale du robinet à trois voies; l'agitation est maintenue pendant 5 minutes. Après avoir arrêté l'aspiration et laissé l'air pénétrer à l'intérieur de l'ampoule, on fait écouler le liquide goutte à goutte dans le perfuseur en évitant de noyer la masse de « zéocarb » de ce dernier. La liqueur est recueillie dans un erlenmeyer, et l'opération est reprise jusqu'à virage du rouge de méthyle par addition d'une goutte de HONa 0,02 N.

Le dosage proprement dit s'effectue d'une manière analogue à ce dernier lavage. On introduit dans le barboteur une prise d'essai de 20 ml. et on procède au barbotage pendant 5 minutes, puis on laisse le liquide s'écouler goutte à goutte dans le perfuseur. On effectue ensuite quatre lavages avec 20 ml. d'eau distillée, dans les mêmes conditions, mais en réduisant le barbotage à 1 minute. Il ne reste plus qu'à titrer l'acidité du liquide ainsi obtenu. On opère en présence de rouge de méthyle. L. Lescœur et Mme Géraud utilisent une solution de baryte environ 0,02 N, titrée au moment de l'emploi; nous avons préféré la solution de soude décarbonatée environ 0,02 N, préparée à partir d'une solution stock que l'on obtient aisément en suivant les indications données par N. Fiessinger, H.-R. Olivier et M. Urbain [18].

Le nombre de millilitres de solution 0,02 N utilisée donne directement la « *salinité* » de l'eau, c'est-à-dire le bloc correspondant aux acides forts.

En effet, pour exprimer le résultat précédent en solution normale, il faudrait le diviser par 50; mais comme la prise d'essai est de 20 ml., il faut, pour rapporter le résultat au litre, le multiplier également par 50; par conséquent, le chiffre trouvé donne directement la « salinité ».

Ce chiffre est, en général, légèrement supérieur à celui obtenu par le calcul en effectuant la différence entre bases totales et acides faibles, exprimés en milliéquivalents par litre.

Pour avoir la minéralisation totale, il faudra ajouter à la « salinité » l' « *alcalinité chimique* » de l'eau que l'on obtiendra par titration en présence de rouge de méthyle. On opère sur une prise d'essai de 20 ml., et à l'aide d'un acide fort 0,02 N, tel que $SO_4 H_2$; on obtient ainsi directement en milliéquivalents les acides faibles combinés. Ce chiffre se confond sensiblement avec celui obtenu par le calcul en faisant la différence entre les bases totales et les éléments ou radicaux acides forts, exprimés en milliéquivalents par litre.

II. — Justification de l'utilisation de la méthode permuto-titrimétrique.

Si nous considérons les deux stades de cette détermination, nous y voyons une méthode simple et facile pour suivre les variations de la minéralisation totale d'une eau en cours de floculation.

En effet, au lieu de considérer les cations, on peut envisager les anions qui leur correspondent. Au cours de la floculation, seuls les carbonates sont touchés : par conséquent, la « salinité », due aux acides forts, ne varie pas. Par suite, sa détermination sera faite une fois pour toutes. Il suffira de faire une série de dosages d'alcalinité après élimination du floculat par filtration sur bougie Chamberland L 5 adaptée sur un vase de Kitasato, muni à sa partie inférieure d'une tubulure à robinet, montage déjà utilisé au Laboratoire par R. Lagadec [30].

III. — Résultats obtenus.

La détermination de la salinité de l'eau de Bernadie « vivante » donne 11,75 milliéquivalents, alors que par le calcul, à partir des chiffres de l'analyse de Charmaison [9], on obtient les valeurs suivantes :

SO_4^{--} : 0,027 g. ou 0,55 milliéquivalent,
Cl^- : 0,339 g. ou 9,55 milliéquivalents,

soit au total : 10,10 milliéquivalents.

La détermination de l'alcalinité chimique fournit 36,5 milliéquivalents, chiffre voisin de celui obtenu par le calcul à l'aide des résultats de Charmaison :

Bases totales :

K^+	: 0,069 g.	ou 1,78	milliéquivalent,
Na^+	: 0,695 g.	ou 30,2	milliéquivalents;
Li^+	: 0,004 g.	ou 0,57	milliéquivalent;
Ca^{++}	: 0,196 g.	ou 9,80	milliéquivalents;
Mg^{++}	: 0,050 g.	ou 4,16	milliéquivalents;
Fe^{++}	: 0,015 g.	ou 0,53	milliéquivalent;
d'où un total de :		47,04	milliéquivalents.

L'analyse de Charmaison donnant 10,10 milliéquivalents pour les acides forts, l'alcalinité chimique calculée est, d'après cet auteur, de $47,04 - 10,10 = 36,94$.

La minéralisation totale de l'eau non floculée, déterminée par permuto-titrimétrie, s'élève à 48,25 milliéquivalents par litre.

La floculation est fonction de nombreux facteurs : en particulier de la température, de la pression et, surtout, de la surface de contact avec l'air et du volume d'eau mis en expérience. Il est donc indispensable de signaler les conditions dans lesquelles l'eau considérée a floculé : la température était la température moyenne du Laboratoire, c'est-à-dire environ 20°; le vase utilisé était un bécher droit de 12 cm. de diamètre dans lequel était versé 1 litre d'eau. Toutes les quatre heures était effectué un prélèvement de 50 ml. en évitant autant que possible d'agiter la masse liquide. L'eau était aussitôt filtrée sur bougie et l'alcalinité déterminée sur deux prises d'essai de 20 ml.

Les chiffres obtenus sont les suivants :

0 heure	48,25	52 heures	45,25
4 heures	47,25	56 heures	43,75
8 heures	46,75	60 heures	43,50
12 heures	46,75	64 heures	43,25
16 heures	46,75	68 heures	43,25
20 heures	46,75	72 heures	43,25
24 heures	46,75	76 heures	42,25
28 heures	46,50	80 heures	42,25
32 heures	45,75	84 heures	42,25
36 heures	45,50	88 heures	42,25
40 heures	45,25	92 heures	42,25
44 heures	45,25	96 heures	42,25
48 heures	45,25		

Si on porte ces différents résultats sur un graphique avec les temps en abscisses et la minéralisation totale en ordonnées, on obtient la courbe suivante :

La minéralisation totale diminue donc assez rapidement : dans nos conditions expérimentales, elle s'abaisse à 42,25 milliéquivalents par litre au bout de quatre jours. En outre, la forme de cette courbe semble indiquer que la floculation se ramènerait à une suite de réactions du premier ordre. Or, la décomposition des bicarbonates en carbonates est bien une réaction de cet ordre.

Il est important de signaler que, malgré la réduction de l'évaporation au minimum, par suite des prélèvements, un volume d'eau de plus en plus réduit se trouvait au contact d'un floculat de plus en plus important.

La comparaison de l'eau floculant dans ces conditions et de celle obtenue par barbotage pendant quinze minutes d'un courant d'air dans un erlenmeyer, montre que ces deux eaux possèdent à peu de choses près la même minéralisation. Dans le cas de la floculation accélérée, il est très difficile de s'arrêter à un stade défini où on puisse considérer l'eau comme floculée : en effet, la réaction à la benzidine effectuée en présence du floculat reste longtemps positive, alors qu'elle est négative pour l'eau débarrassée du floculat. Pour les eaux que nous avons traitées par barbotage, nous avons obtenu, en général, une minéralisation totale voisine de 42 milliéquivalents par litre.

Nous avons également examiné une eau floculée abandonnée au contact de son floculat pendant 5 mois dans un erlenmeyer fermé : cette eau présente une minéralisation totale de 39,25 milliéquivalents. Cette valeur est assez voisine de celle obtenue avec une eau floculée, séparée de son floculat et conservée en bouteille pendant un an : la précipitation des alcalino-terreux s'est poursuivie, et la minéralisation est de 38,8 milliéquivalents.

D'après l'analyse de Charmaison, le bloc des alcalino-terreux représente 14,5 milliéquivalents. Une partie seulement disparaît; il reste encore après floculation 6,25 milliéquivalents de ces éléments.

CHAPITRE II

LE SORT DE CERTAINS ELEMENTS

Il nous a paru intéressant de pratiquer quelques analyses quantitatives pour essayer de suivre le sort de certains éléments, parmi lesquels la silice, le fer et les alcalino-terreux.

1° Silice.

La marche de l'analyse classique, comme on la trouve, par exemple, dans Touplain [44], nous a conduit à éliminer d'abord la silice après plusieurs insolubilisations par l'acide chlorhydrique. Nous avons procédé à son dosage pondéral en effectuant la différence entre le poids de silice brute et celui du résidu après élimination de la silice par l'acide fluorhydrique. Mlle Davoust [13], après une étude purement spectrographique, classait la silice parmi les éléments disparaissant en très grande partie. Or, dans une eau floculée à 43 milliéquivalents, nous avons retrouvé : 0,0814 g. de SiO_2 par litre; dans une eau à 40,25 milliéquivalents : 0,0737 g. et enfin, dans une eau à 39,25 milliéquivalents, ayant séjourné au contact de son floculat : 0,0752 g. de SiO_2. Le pH, comme nous le verrons par la suite, évoluant vers l'alcalinité, il semble normal qu'une grande partie de la silice reste en solution.

Ces chiffres sont nettement supérieurs à ceux que Charmaison [9] donne pour l'eau au griffon : 0,040 g. par litre. Nous avons alors repris le dosage de la silice dans l'eau vivante, et nous avons trouvé 0,0828 g. par litre; des dosages réitérés nous ont donné des chiffres voisins. Cet excès de silice peut provenir, du moins en partie, du verre des récipients où l'eau que nous avons utilisée avait séjourné pendant environ deux ans.

La diminution totale paraît donc être de 8,57 p. 100 pour une eau floculée normale, avec un chiffre un peu plus élevé : 9,18 p. 100 pour une eau ayant séjourné au contact de son floculat. Ces résultats ne confirment donc pas d'une façon absolue les conclusions de Mlle Davoust.

2° Fer.

La recherche du fer nous a montré qu'il existe encore à l'état de traces, de l'ordre de quelques dixièmes de milligrammes par litre, quel que soit le stade de la floculation.

Pour mieux observer les variations qualitatives ($Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + e^-$) et quantitatives du fer, nous avons associé deux réactions :

— La première est la réaction à la benzidine de Mme Blanquet et Mlle Davoust [4], dont nous avons déjà parlé, et qui permet de caractériser l'ion Fe^{++} en présence de bicarbonates;

— La seconde fait appel au réactif hydrostrychnique de Denigès [16], excellent réactif des oxydants qui, comme l'a montré récemment H. Laubie [31], donne une coloration rose en présence de traces de Fe^{+++}.

Nous avons rassemblé les résultats obtenus à l'aide de ces deux réactions dans le tableau suivant :

Réaction	Eau vivante	EAU FLOCULEE		
		avec floculat	sans floculat	conservée 1 an sans floculat
Benzidine	+	douteuse	0	0
Hydrostrychnique ..	0	+	+	+

Il apparaît donc clairement que dans une eau floculée tout l'ion Fe^{++} disparaît, et ceci très rapidement; au bout de quelques heures, il n'en reste déjà plus que des traces. Par contre, même après un temps prolongé, des traces d'ion Fe^{+++} sont encore décelables.

Nous n'insistons pas sur les doses de fer retrouvées dans l'eau « vivante »; elles sont voisines de celles données par Charmaison [9], qui indique : 0,015 g. par litre.

3° Calcium et magnésium.

Les dosages d'alcalino-terreux nous ont donné des chiffres légèrement différents de ceux de Charmaison [9] pour l'eau « vivante » : 0,106 g. de Ca^{++} par litre, au lieu de 0,196, et 0,094 g. de Mg^{++}, au lieu de 0,050. Ces différences peuvent s'expliquer, du moins en partie, par le fait que les techniques utilisées ne sont pas les mêmes. Charmaison a dosé le calcium isolé sous forme d'oxalate par manganimétrie, alors que nous avons transformé l'oxalate en CaO par calcination, puis en SO_4Ca que nous avons pesé. Quant au magnésium, il avait été dosé par iodométrie du brome en excès après bromuration de l'hydroxyquinoléinate de magnésium obtenu en milieu alcalin par l'hydroxyquinoléine et insolubilisé par l'alcool; nous avons préféré précipiter le phosphate ammoniaco-magnésien après élimination du calcium et peser le pyrophosphate obtenu par calcination.

Il semble qu'il se produise, comme nous le signalons plus haut, des échanges entre l'eau et son floculat, véritable permutation qui tend à l'insolubilisation du calcium et à la redissolution du magnésium. C'est ainsi que nous avons obtenu, pour divers stades de floculation, des chiffres différents de ceux que l'on pouvait prévoir. Si nous considérons l'eau floculée dont les résultats ont été reproduits dans le tableau suivant sous le numéro 3 et celle ayant séjourné au contact de son floculat, nous

constatons que, dans l'eau n° 3, les deux ions Ca^{++} et Mg^{++} figurent ensemble pour 7,7 milliéquivalents dans une minéralisation totale de 39,75 milliéquivalents, et que, dans l'eau ayant séjourné au contact du floculat, leur somme est de 7,3 pour une minéralisation totale de 39,25 milliéquivalents. La diminution de la minéralisation totale paraît due alors presque entièrement à la précipitation des alcalino-terreux. Mais l'examen de la teneur en chacun des deux ions fait ressortir pour l'eau ayant séjourné au contact du floculat un appauvrissement en ion Ca^{++} de 1,8 milliéquivalent auquel correspond un enrichissement de 1,4 milliéquivalent en ion Mg^{++}. Tout semble se passer comme si une permutation avait eu lieu entre l'ion Ca^{++} dissous dans l'eau et l'ion Mg^{++} du floculat. La différence de minéralisation totale paraît correspondre à une précipitation supplémentaire de l'ion Ca^{++}.

4° Sodium et potassium.

Nous avons utilisé pour le potassium le dosage au cobaltinitrite [33], et pour le sodium la technique à l'acétate triple [3]. Ces deux méthodes nous ont donné des chiffres insuffisants, à notre avis, quant à leur précision pour que nous les citions ici, mais qui reproduisent, aux erreurs d'expériences près, les résultats de Charmaison [9]; ils nous permettent, d'après les valeurs voisines obtenues au cours de diverses analyses, de nous ranger aux côtés de Mlle Davoust [13], pour qui les alcalins ne sont pas touchés par la floculation.

Nous pouvons rassembler les différents résultats dans le tableau suivant, où, pour chaque analyse, figurent deux colonnes : dans la première, ces résultats sont exprimés en grammes par litre; dans la seconde, en milliéquivalents par litre.

	Eau vivante		Eau floculée						Eau floculée ayant séjourné au contact du floculat	
			N° 1		N° 2		N° 3			
	g.		g.		g.		g.		g.	
Minéralisation totale ..	—	48,25		43		40,25		39,75		39,25
Résidu sec	2,6866		2,4666		—		—		—	
SiO_2	0,0828		0,0814		0,0757		—		0,0732	
Fer	0,018	0,6			0,004?		0,004?		0,0015?	
Ca ++	0,1057	5,3	0,0894	4,4	0,0831	4,1	0,0619	3,1	0,026	1,3
Mg ++	0,0924	7,5	0,0930	7,5	—		0,0569	4,6	0,0778	6

Ce tableau permet de classer les divers éléments en quatre groupes :

— Eléments pratiquement non touchés par la floculation : alcalins;
— Eléments peu touchés par la floculation : silice;
— Eléments subissant une floculation partielle et irrégulière en raison des échanges entre l'eau et son floculat : alcalino-terreux;
— Eléments ne se retrouvant plus qu'à l'état de traces après la floculation : fer.

CHAPITRE III

LES VARIATIONS DU pH, DU POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION ET DU rH_2.

L'ensemble de ces recherches a été effectué à l'aide du pHmètre électrométrique Quéré (de Bordeaux). Cet appareil permet, d'une part, les mesures de pH à l'aide d'une électrode de verre et, d'autre part, les mesures des potentiels d'oxydo-réduction. Les pH sont donnés par un galvanomètre à lecture directe après ajustage à l'aide de deux tampons de pH connu, habituellement 7 et 4. La correction de la température de l'électrode de verre est effectuée par l'appareil. Le même galvanomètre donne les potentiels d'oxydo-réduction mesurés entre une électrode de platine brillant et une électrode au calomel dont le potentiel est, par rapport à l'électrode à hydrogène, de + 249 millivolts à 20°. Pour éviter le calcul rapportant ces données à l'électrode à hydrogène, on peut, à l'aide d'un potentiomètre, opérer automatiquement l'addition du potentiel propre à l'électrode au calomel : les lectures sont alors directes.

L'évolution du pH d'une eau bicarbonatée ferrugineuse, au cours de la floculation, a déjà été suivie par Fenayrol [17] pour une eau de composition extrêmement voisine de celle de Bernadie Cerisier, l'eau de Bernardie, Source de la Colline. Fenayrol a examiné l'eau floculant normalement à une température de 6°; il a obtenu une variation de pH de 6,46 à 7,30 en 7 h. 30; il a ensuite examiné l'eau floculant à une pression de « 70 » (?), l'évolution a été de 7,46 à 7,62 en 7 h. 30. Enfin, la même eau, soumise à une agitation régulière, a donné après 5 heures un pH de 8,47.

Nous avons préféré, comme dans l'ensemble de nos recherches, laisser l'eau floculer normalement à l'air libre et à la température du Laboratoire, afin de demeurer dans les conditions ordinaires de transformation de l'eau minérale.

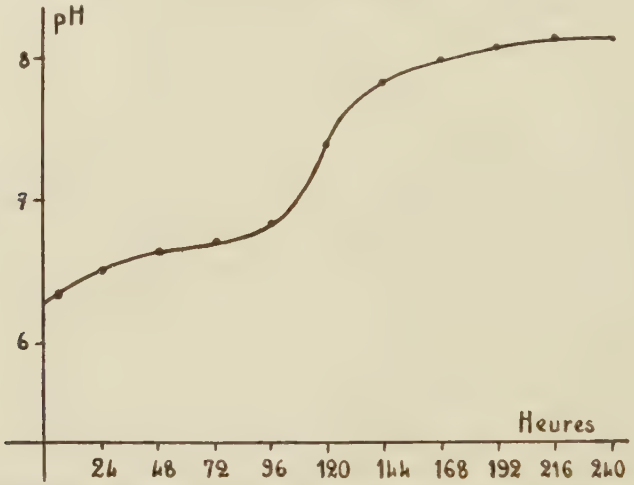
Une première mesure a été effectuée au temps 0, une seconde à 6 heures, une troisième à 24 heures, et les suivantes toutes les 24 heures.

pH.

Les valeurs obtenues ont été les suivantes :

Temps	pH	Temps	pH
0 heure	6,25	96 heures	6,85
6 heures	6,35	120 heures	7,40
24 heures	6,50	144 heures	7,85
48 heures	6,65	168 heures	8,00
72 heures	6,75	240 heures	8,15

Ces diverses observations donnent la courbe suivante en portant en abscisses les temps et les pH en ordonnées.



Une telle courbe rappelle, dans sa première partie, celle obtenue par Fenayrol [17], dont nous avons relaté les expériences sur Bernadie, Source de la Colline, et, également, celle obtenue par Dawood [14] sur l'eau de Royat. Elle présente toutefois une différence importante avec les courbes précédentes : celle de rapporter des observations effectuées sur une plus grande échelle de temps, ce qui montre notamment qu'à l'encontre de l'affirmation de Dawood [14], l'augmentation du pH n'est pas toujours uniforme et proportionnelle au temps.

Les travaux de nos prédécesseurs ont montré que cette variation est due au départ du gaz carbonique libre pour la partie du phénomène qu'ils ont explorée. Si l'on se rapporte aux recherches de Corre [10], on constate que la « courbe de saturation » du gaz carbonique de cet auteur présente, pour un pH de 6,5, un point singulier correspondant au système CO_3H^-/CO_3H_2 en équilibre. Cet auteur retrouve ce même point sur la courbe de variation de Vichy-Hôpital aux environs de 6,4. Il est de même possible de le noter sur notre tracé au point d'inflexion de la courbe pour une valeur légèrement supérieure à 6,5. Il est permis de se demander si cette inflexion ne correspond pas au moment où, après le départ du CO_2 libre, commence celui du CO_2 demi-combiné.

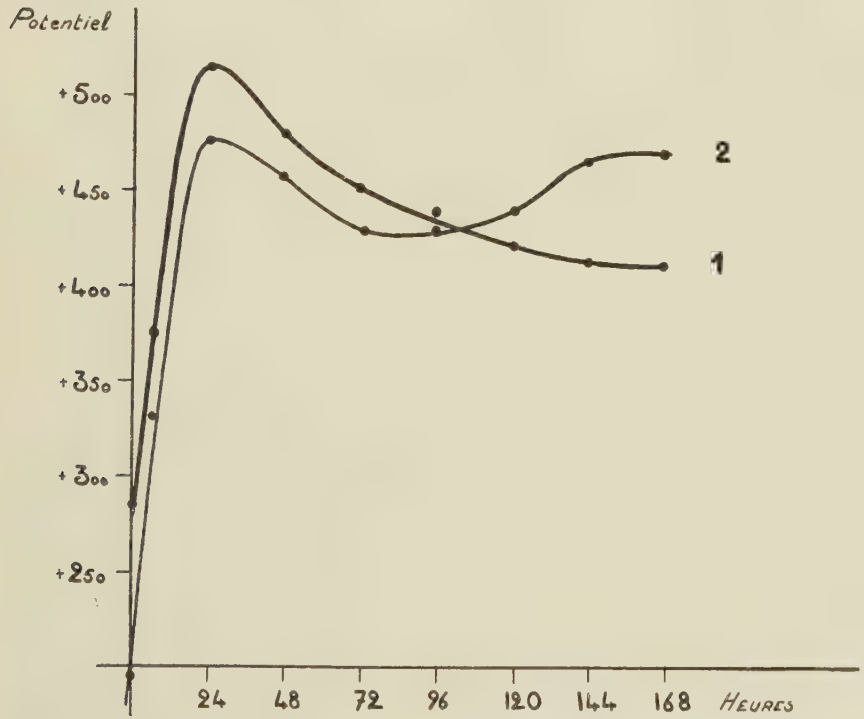
A l'appui de cette hypothèse s'ajoute la remarque suivante : ce point est atteint quarante-huit heures après le début des expériences, au moment où se produit sur la courbe de variation de la minéralisation totale le second point de discontinuité qui pourrait dès lors correspondre à une précipitation au moins partielle des cations alcalino-terreux.

Potentiel d'oxydo-réduction.

Les mesures ont été effectuées en même temps que celles du pH, et les variations enregistrées ont été les suivantes, les différents potentiels étant rapportés à l'électrode normale à hydrogène :

Temps	Potentiel	Temps	Potentiel
0 (1) heure.	+ 285 mV.	96 heures ..	+ 440 mV.
6 heures ..	+ 375 mV.	120 heures ..	+ 420 mV.
24 heures ..	+ 515 mV.	144 heures ..	+ 415 mV.
48 heures ..	+ 480 mV.	168 heures ..	+ 412 mV.
72 heures ..	+ 450 mV.		

Ces différentes valeurs, portées sur un graphique, nous donnent la courbe suivante (tracé n° 1) :



(1) Il serait intéressant de pouvoir déterminer le potentiel Red-Ox au griffon et à l'abri de l'air, pour connaître avec précision la valeur correspondant au temps 0.

Le potentiel Red-Ox, d'abord assez faible, croît pour atteindre sa valeur maximum au bout de 24 heures environ, puis diminue vers une valeur-limite.

L'interprétation d'une telle courbe est difficile en raison des variations que présentent la température et surtout le pH au cours de nos expériences. Pour éliminer ces facteurs, deux solutions s'offrent à notre choix : l'étude du rH_2 d'une part, celle du potentiel théorique à 18° et pH 7 d'autre part.

1° *Evolution du rH_2.* — Le rH_2 (rH de Clark), cologarithme de la pression moléculaire en H_2, se calcule à l'aide de la relation $rH_2 = 2\ pH + \frac{E}{B/2}$

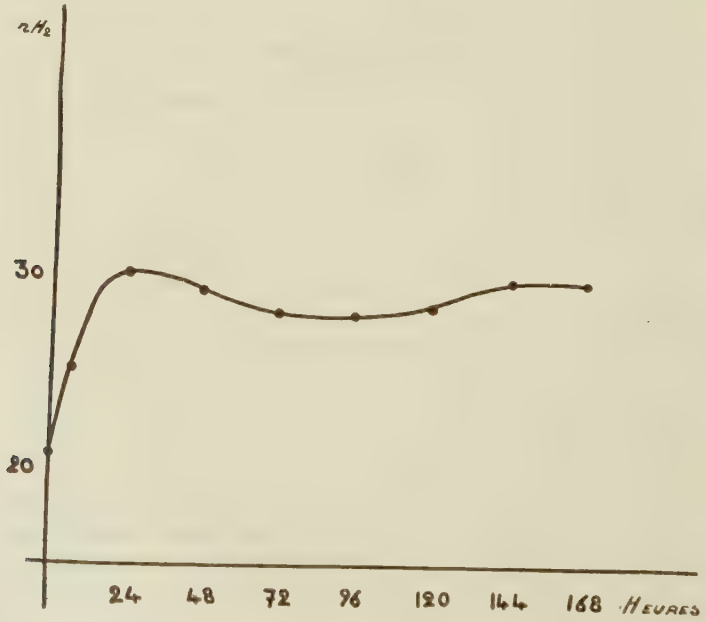
E représente le potentiel Red-Ox exprimé en millivolts;

B est un coefficient donné pour les différentes valeurs de température par les tables de Vellinger [45]; sa valeur à 18° est de 57,7.

Les valeurs du rH_2 ainsi calculées sont les suivantes :

Temps	rH_2	Temps	rH_2
0 heure	20,8	96 heures	28,9
6 heures	25,5	120 heures	29,3
24 heures	30,5	144 heures	30,2
48 heures	29,8	168 heures	30,3
72 heures	28,9		

Ces mêmes valeurs, portées sur un graphique, nous donnent la courbe :



La neutralité du rH_2 étant de 27,7, il est alors évident que l'eau, en premier lieu réductrice, atteint la neutralité douze heures environ après le début de l'expérience, et devient ensuite oxydante. Après être passée par un maximum, puis par un minimum, elle s'établit autour d'une valeur moyenne sans jamais quitter la zone oxydante.

2° *Potentiel Red-Ox théorique à 18° et pH 7.* — La connaissance du rH_2 permet de calculer en retour la valeur du potentiel d'oxydo-réduction à 18° et pH 7. On peut, en effet, tirer de la relation précédente :

$$E = B/2\ (rH_2 - 2\ pH);$$
$$E_t = 28{,}85\ (rH_2 - 14).$$

L'application de cette formule donne les valeurs suivantes :

Temps	E_t	Temps	E_t
0 heure ..	+ 196 mV.	96 heures ..	+ 430 mV.
6 heures ..	+ 332 mV.	120 heures ..	+ 440 mV.
24 heures ..	+ 476 mV.	144 heures ..	+ 467 mV.
48 heures ..	+ 456 mV.	168 heures ..	+ 470 mV.
72 heures ..	+ 430 mV.		

La courbe correspondante figure sous le numéro 2, à côté du tracé du potentiel d'oxydo-réduction réel. Ses variations, plus accusées que celles du rH_2, rendent la lecture et l'interprétation plus faciles.

On sait qu'à la température de 18° et pour un pH de 7, la neutralité du potentiel d'oxydo-réduction s'établit à + 395 millivolts. Il est alors facile de constater que l'eau minérale possède tout d'abord des propriétés réductrices qui vont en s'atténuant : c'est la zone où le fer contenu dans l'eau minérale se trouve surtout à l'état de Fe^{++} et où la réaction à la benzidine de Mme L. Blanquet [4] est positive, tandis que la réaction hydrostrychnique de Denigès [16] est négative. Les ions Fe^{++} prédominent sur les ions Fe^{+++} pendant les douze premières heures environ. A ce moment, la neutralité Red-Ox est atteinte. Les ions Fe^{+++} vont ensuite prédominer : la réaction à la benzidine devient douteuse, tandis que celle de Denigès devient positive. La transformation du Fer en Fe^{+++} est terminée au bout de 24 heures environ : c'est le moment où la courbe de minéralisation totale marque son premier point de discontinuité, tandis que le potentiel d'oxydo-réduction atteint son maximum.

Le potentiel diminue ensuite, tandis que l'ion Fe^{+++} précipite. Ce dernier temps est assez long : il se termine au bout de 84 heures environ, alors que la minéralisation totale prend les valeurs terminales.

Le potentiel Red-Ox passe alors par un minimum, puis croît vers une valeur limite. Il demeure toutefois en zone oxydante, et cela pour une double raison :

a) une faible proportion d'ion Fe^{+++}, en rapport avec le coefficient

de solubilité, reste en solution : la réaction hydrostrychnique permet de déceler sa présence;

b) l'oxygène de l'air se dissout dans le liquide, et le potentiel augmente pour osciller autour d'une valeur limite.

En résumé, la floculation « oxydante » de l'eau bicarbonatée ferrugineuse commence dès son arrivée au contact de l'air, et se termine au bout de quatre-vingt-quatre heures.

L'étude du pH et du potentiel d'oxydo-réduction permet de la décomposer en trois parties :

1° une période courte (douze heures environ), où l'eau minérale conserve ses propriétés réductrices et reste encore en partie à l'état « vivant »;

2° une période sensiblement égale où s'achève l'oxydation des éléments réducteurs : l'eau a déjà perdu ses propriétés natives;

3° une période prolongée (quarante-huit heures) pendant laquelle s'achève le dépôt des colloïdes, tandis que commence celui des alcalino-terreux.

Nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant de compléter cette série de déterminations par leurs valeurs limites: nous les avons recherchées de la façon suivante :

50 ml. d'eau ont été mis à floculer dans un vase droit; l'évaporation était compensée au fur et à mesure par addition d'eau distillée, et ceci pendant six mois.

Les valeurs terminales ont été les suivantes :

pH : 9,1; potentiel Red-Ox : + 340 mV.; rH_2 : 29,5.

CHAPITRE IV

LES VARIATIONS DE LA RESISTIVITE ET DE LA CONDUCTIVITE

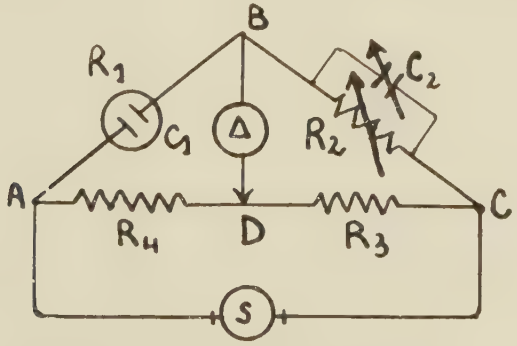
La mesure de la résistivité (1) est une des déterminations physiques courantes des eaux minérales; aussi était-il tout naturel de lui réserver une place dans l'ensemble des recherches physico-chimiques que nous avons entreprises.

La première partie de ce travail a consisté dans le choix de l'appareillage pouvant donner le meilleur résultat.

Nous avons essayé différents montages. Finalement, nous nous sommes arrêté au suivant, réalisé spécialement pour ce travail sous la direction de M. le Professeur P. Blanquet et du Docteur J. Duhamel, et calqué sur le classique pont de Kolhrausch. Les quelques modifications apportées ont été contrôlées par l'expérience et vérifiées par le calcul.

Rappelons brièvement le principe; le montage comporte :

1. — Une branche AB, où prend place la cuve de mesure;
2. — Une branche BC, où se trouve une résistance réglable R_2;



3. — Une branche CD avec une résistance R_3;
4. — Une branche DA avec une résistance R_4;
5. — B et D sont réunis à un détecteur Δ de potentiel;

(1) Pour une bibliographie complète de la question, consulter : Blanquet (P.), *Contribution à l'étude de la conductivité des solutions salines renfermant plusieurs ions, application aux eaux minérales* [5].

6. — Entre A et C est branchée la source de courant, qui doit être périodique et posséder une fréquence minimum de 1.000 cycles par seconde pour éviter la polarisation des électrodes.

La cuve se comporte comme une résistance R_1, qui fait l'objet de la mesure; la capacité C_1, due à la présence des électrodes formant un condensateur plan joue le rôle de shunt.

Dans l'utilisation d'une tension périodique, on doit brancher sur BC une capacité variable C_2. On règle C_2, R_2 et le rapport R_3/R_4 pour qu'il ne passe aucun courant dans le détecteur. On a alors :

$$R_1 = R_2 \frac{R_4}{R_3} \qquad\qquad C_1 = C_2 \frac{R_3}{R_4}$$

On remplace habituellement le rapport R_3/R_4 par celui des longueurs d'un fil calibré muni d'un contact glissant D.

Les principales modifications apportées ont été les suivantes :

1° Utilisation d'une boîte de rapport donnant directement R_3/R_4 et utilisée sur la combinaison $R_3/R_4 = 1$. Ceci nous place dans des conditions d'erreur minimum, et nous donne :

$$R_1 = R_2; \qquad C_1 = C_2;$$

2° R_2 est constitué par une série de boîtes de résistance de 100 Ω, 10 Ω, 1 Ω;

3° Suppression du condensateur C_2, qui, dans les conditions d'expérience, apporte une correction inférieure à la marge d'erreur (1);

4° Le réglage par microphone étant très délicat et demandant une oreille très exercée, il est préférable d'utiliser un oscillographe cathodique monté sur la position dite de « balayage ».

Rappelons qu'un tel appareil comporte un faisceau électronique qui illumine un écran fluorescent après passage entre une paire de plaques verticales donnant une déflexion horizontale proportionnelle à la différence de potentiel appliquée $E_h(t)$ et une paire de plaques horizontales donnant une déflexion verticale suivant la même loi : $E_v(t)$.

Si l'on charge simultanément les deux paires de plaques, l'électron décrira sur l'écran une courbe définie par les équations paramétriques :

$$x = A \,.\, E_h(t), \qquad\qquad y = A' \,.\, E_v(t),$$

où A et A′ sont des facteurs de proportionnalité caractéristiques de l'appareil.

(1) Pour la partie physique, consulter : Blanquet (P.) et Duhamel (J.), *A propos d'une modification de la méthode de Kolhrausch pour la mesure des conductivités.* I. — montage expérimental. II. — calcul d'erreur [6].

En position de « balayage », on fait à l'aide d'un dispositif convenable (thyratron) :

$$E_h(t) = a \,.\, t \quad (a \text{ est une constante}).$$

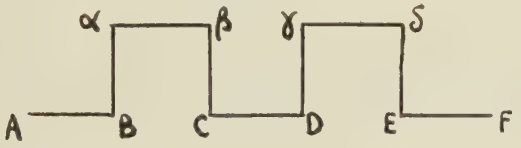
On branche la différence de potentiel BD sur les plaques horizontales, et on obtient une courbe représentant $V_B - V_D$ en fonction du temps, car $V_B - V_D = E_v(t)$.

Si $V_B - V_D = 0$, on a une droite : $y = 0$.

a) Si le courant est sinusoïdal, on règle R_2 de façon que la sinusoïde s'aplatisse et tende vers la droite idéale.

Ce réglage est facile, mais manque un peu de précision; il est difficile d'apprécier le moment où la sinusoïde cesse d'être une ligne très légèrement ondulée pour devenir une droite véritable.

b) Il est plus intéressant d'utiliser une tension correspondant au schéma ci-dessous :



Les portions AB, CD, EF correspondent à une différence de potentiel nulle. Le réglage consiste alors à amener $\alpha\beta$, $\gamma\delta$ dans le prolongement de la ligne AF, ce qui est plus facile à réaliser en raison de la discontinuité du tracé.

Notre générateur permettait un réglage de ce type. Il présentait un repère capable d'être amené en coïncidence avec la ligne neutre. Pour une valeur R_2, par exemple, il lui était exactement inférieur; pour une valeur $R_2 + 1\ \Omega$, il lui devenait supérieur; la valeur était, par suite, comprise entre R_2 et $R_2 + 1\ \Omega$, ce qui permet d'écrire en tenant compte de l'erreur introduite par la boîte de rapport $R = R_2 \pm 1\ \Omega$.

Le calcul d'erreur théorique effectué pour l'ensemble du montage montre que nous avançons des résultats à moins de 0,7 % près.

Comme cuve de mesure, nous avons utilisé la cellule GM 4221 conçue spécialement par Philips pour les déterminations de conductibilité. Elle se compose d'un tube de verre vertical qui présente, à sa partie inférieure et latéralement, des ouvertures destinées à faciliter le remplissage. A l'intérieur, deux électrodes de platine d'environ 0,6 cm^2 de surface sont disposées verticalement et reliées à deux bornes situées à la partie supérieure sur un bouchon en matière moulée. La face externe des électrodes est recouverte de verre déposé par fusion.

Nous avons vérifié sa constante d'étalonnage donnée par le constructeur. A cet effet, nous avons utilisé la solution classique : ClK 0,02 N.

Nous avons procédé à deux essais :

1° Essai à 17°.

Résistivité obtenue	372 ohms/cm.
Résistance spécifique de la solution ClK 0,02 N.	426 ohms/cm.
Coefficient de cuve	426/372 = 1,15.

2° Essai à 18° :

Résistivité obtenue	359 ohms/cm.
Résistance spécifique de la solution ClK 0,02 N.	417 ohms/cm.
Coefficient de cuve	417/359 = 1,16.

En définitive, nous avons conservé 1,16, valeur qui correspond à l'indication gravée par le constructeur sur le culot de la cellule.

Une série d'essais a eu pour but de déterminer la résistivité de l'eau à l'ouverture de la bouteille. La moyenne des mesures est de : 255 ohms/cm; ce qui donne : $255 \times 1{,}16 = 296$ ohms/cm., pour une conductivité de $3{,}37 \cdot 10^{-3}$ mhos/cm.

1re SERIE				2e SERIE				3e SERIE			
Temps (Heures)	Résistivité mesurée (ohm/cm)	Résistivité réelle (ohm/cm)	Conductivité (mho/cm)	Temps (Heures)	Résistivité mesurée (ohm/cm)	Résistivité réelle (ohm/cm)	Conductivité (mho/cm	Temps (Heures)	Résistivité mesurée (ohm/cm)	Résistivité réelle (ohm/cm)	Conductivité (mho/cm
0	255	296	3,37.10−3	0	»	»	»	0	»	»	»
24	260	302	3,31.10−3	24	260	302	3,31.10−3	24	»	»	»
48	267	310	3,22.10−3	48	264	306	3,26.10−3	48	»	»	»
72	»	»	»	72	269	312	3,20.10−3	72	266	308	3,24.10−3
96	280	325	3,07.10−3	96	273	317	3,15.10−3	96	271	314	3,18.10−3
120	287	333	3,00.10−3	120	277	321	3,11.10−3	120	274	318	3,14.10−3
144	295	342	2,92.10−3	144	»	»	»	144	278	322	3,10.10−3
168	»	»	»	168	»	»	»	168	»	»	»
192	304	353	2,83.10−3	192	290	336	2,97.10−3	192	»	»	»
216	306	355	2,81.10−3	216	295	342	2,92.10−3	216	289	335	2,98.10−3
240	»	»	»	240	300	348	2,87.10−3	240	293	340	2,94.10−3
264	308	357	2,80.10−3	264	303	351	2,85.10−3	264	298	346	2,89.10−3
288	309	358	2,79.10−3	288	»	»	»	288	301	349	2,86.10−3
312	309	358	2,79.10−3	312	»	»	»	312	303	351	2,85.10−3
336	»	»	»	336	306	355	2,81.10−3	336	304	353	2,83.10−3

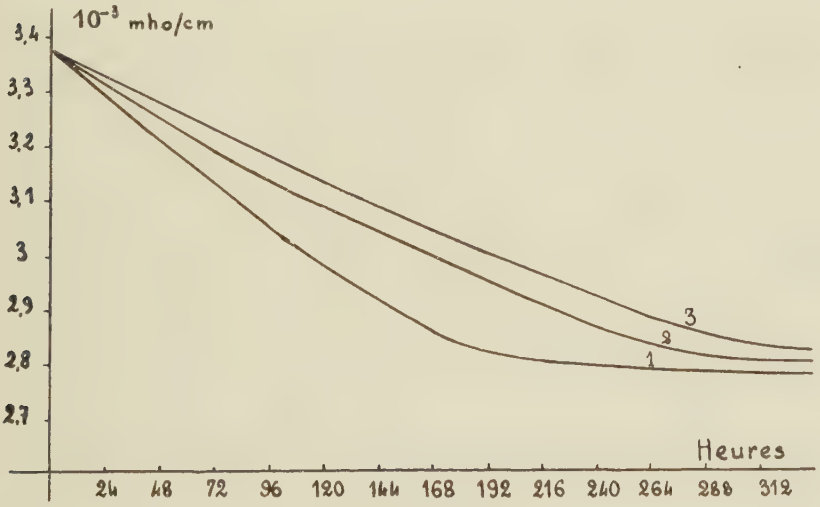
Il faut remarquer que cette valeur est notablement différente de celle trouvée au griffon par Fenayrol [17], qui annonce 265 ohms/cm. Cette divergence concorde, par ailleurs, avec les différences que nous avons déjà eu l'occasion de constater entre nos résultats personnels et ceux publiés par Charmaison [9].

La floculation a été effectuée dans les conditions habituelles : bécher de 1 litre, température du laboratoire. Ces conditions d'expérience ont empêché l'emploi du thermostat de MM. P. Blanquet et J. Duhamel [7], qui aurait simplifié considérablement notre tâche.

Une première série de mesures répétées toutes les vingt-quatre heures a donné les résultats de la première colonne du tableau ci-contre.

En raison de l'action bien connue de l'agitation de l'eau sur sa floculation, nous avons fait une deuxième série de déterminations sans effectuer aucune mesure au cours des vingt-quatre premières heures, où l'eau restait par suite au repos complet. Enfin, une troisième série d'expériences analogue a été conduite en ayant soin de prolonger ce repos pendant soixante-douze heures. Ces divers résultats figurent également dans le tableau ci-contre.

Nous avons résumé ces différents renseignements sur un graphique, où nous avons préféré utiliser au lieu et place des variations de la résistivité, celles de la conductivité directement proportionnelles à la diminution de la minéralisation.



Cette étude montre une lente modification de l'eau au contact de l'air. Ces variations traduisent essentiellement l'insolubilisation, par dégagement du gaz carbonique, des éléments alcalino-terreux: elle se poursuit jusque vers le quatorzième jour : relativement rapide pendant les huit premiers jours, elle se traduit par un fragment de courbe

sensiblement rectiligne; puis elle devient beaucoup plus lente pour être nulle vers le douzième ou quatorzième jour.

Le rôle de l'agitation est considérable : la pente de la partie rectiligne des courbes varie; mais les valeurs terminales ne diffèrent qu'aux erreurs théoriques d'expérience près.

Cet ensemble de résultats présente certainement moins d'intérêt que l'étude précédente; en effet, il montre les modifications de la teneur en alcalino-terreux, mais laisse passer les transformations dues à l'action de l'oxygène de l'air et portant sur les éléments oxydables, en particulier les sels ferreux; or, nous savons que ce sont ces phénomènes qui constituent la floculation au sens où l'entend Mme L. Blanquet. Ces éléments sont en proportion trop peu élevée pour que leur disparition puisse intéresser la courbe de variation de la conductivité : la différence qu'elle devrait apporter, calculée suivant les indications de P. Blanquet [5], est inférieure aux erreurs théoriques propres à notre instrumentation.

Cette étude devait être rapportée, car elle montre qu'on arrive finalement à une stabilisation de la composition chimique, ce qui présente un intérêt quant à l'utilisation thérapeutique des eaux minérales conservées.

CHAPITRE V

ETUDE POLAROGRAPHIQUE

I. — Principe de l'analyse polarographique.

Les bases de la méthode polarographique furent établies, en 1924, par le Professeur Jaroslaw Heyrovsky, de Prague. C'est un procédé d'électrolyse, dans des conditions spéciales, de solutions contenant des substances électro-oxydables ou électro-réductibles.

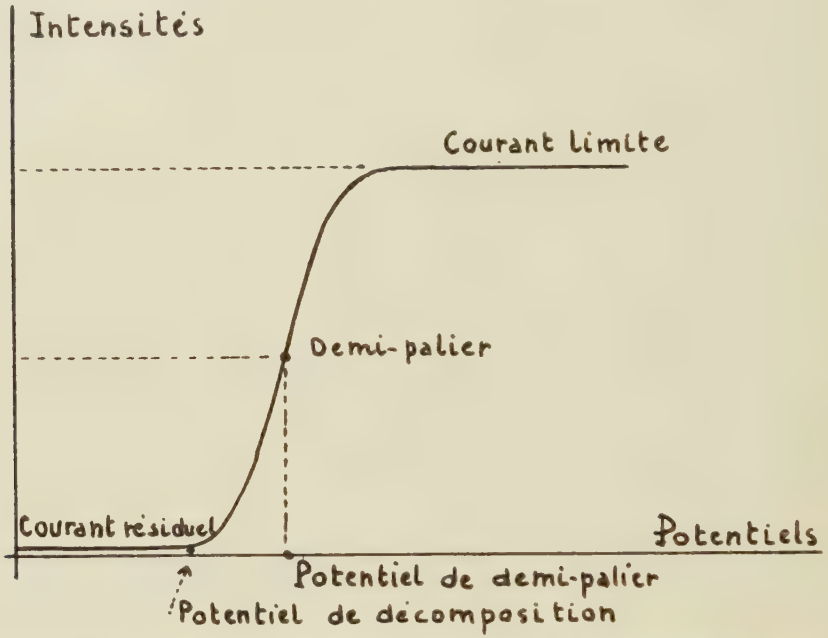
On utilise deux électrodes, l'une polarisable, l'autre non polarisable. La première est constituée par l'extrémité d'un capillaire, qui plonge dans la solution à examiner, et qui laisse écouler une goutte de mercure environ toutes les trois secondes. La deuxième est formée par une nappe du même métal, placée au fond de la cuve à électrolyse; cette électrode peut être remplacée dans certains cas par une électrode au calomel.

Au cours du phénomène, le polarographe permet d'enregistrer la courbe courant-tension; à cet effet, un potentiomètre, entraîné automatiquement, applique à la cuve une force électromotrice variable, tandis que l'intensité du courant est enregistrée en fonction du voltage.

L'enregistrement s'effectue soit par projection sur un papier photographique (appareils du type Heyrovsky), soit directement à l'aide d'une plume spéciale sur papier millimétrique. C'est à cette dernière catégorie qu'appartient le polarographe que nous avons utilisé, appareil construit par la Société Radiometer, de Copenhague (1).

(1) Radiometer (72 Emdrupvej, Copenhagen NV), Polarographe type Po3e.

Si nous examinons une solution ne contenant qu'un électrolyte, le polarogramme obtenu aura l'allure suivante :



Au-dessous d'une certaine valeur de potentiel, dite potentiel de décomposition, on n'observe rien de particulier; le courant est très faible : c'est le courant résiduel.

A partir du potentiel de décomposition, une légère variation de potentiel va provoquer une brusque augmentation de l'intensité du courant d'électrolyse.

Un certain potentiel atteint, le courant ne variera pratiquement plus : c'est le courant limite.

La courbe en S ainsi obtenue présente deux caractéristiques essentielles :

1° Pour un ion donné, le potentiel de demi-palier est invariable, quelle que soit la quantité de l'élément contenue dans la solution;

2° La hauteur du palier est proportionnelle à la concentration de l'ion considéré.

On pourra, en général, polarographier ensemble plusieurs éléments, à condition que leurs potentiels de réduction soient éloignés l'un de l'autre d'environ 0,2 volt.

En outre, la solution soumise à l'électrolyse doit contenir .

1° Un électrolyte indifférent, sel dont les ions sont difficiles à réduire

ou à décharger à la cathode dans les conditions considérées. On l'utilise généralement à une concentration 100 fois supérieure à celle de l'élément étudié. Son rôle est de rendre négligeable le courant dit de migration, dû à l'attraction électrostatique des ions par la cathode;

2° Un éliminateur de maximum, constitué par des colloïdes (gélatine) ou certaines matières colorantes. Ces substances évitent les augmentations anormales de l'intensité susceptibles de se produire au moment de l'amorce d'un palier et d'être suivies, pour une tension légèrement supérieure, d'une diminution brutale jusqu'à la valeur normale du palier. L'étude de ce phénomène, comme nous le verrons plus loin, permet de déceler des substances ayant une action de surface (colloïdes, etc.).

Pour un problème donné, on utilisera une solution, dite solution de base, qui renfermera à la fois l'électrolyte indifférent et l'éliminateur de maximum.

Nous n'entrerons pas plus avant dans l'exposé de la théorie et des techniques polarographiques, celles-ci faisant l'objet d'études très complètes dans les ouvrages de J. Heyrovsky [27], Kolthoff et Lingane [28], Edgar T. Verdier [46], les publications de D. Monnier [35], M. Tach [43], etc., sans oublier l'excellente brochure éditée pour Radiometer par les soins de A. Scholander [39].

II. — L'analyse par adsorption.

L'amorce d'un palier, comme nous l'avons signalé, entraîne une augmentation anormale d'intensité, suivie d'un retour à la valeur normale. Ce phénomène général est évité par addition d'un éliminateur de maximum, constitué par diverses substances tensio-actives.

Inversement, on peut utiliser, pour l'examen de ces dernières substances, leur action sur un maximum donné dont l'abaissement plus ou moins important sera une traduction fidèle du phénomène. On s'adresse le plus souvent au maximum dû à l'oxygène dissous : on admet [47] que toute solution aqueuse au contact de l'air contient, dans les conditions normales de température (20°) et de pression, 8 mg. d'O_2 par litre; toute solution est ainsi environ millinormale en oxygène.

La réduction de l'oxygène à la cathode de mercure [29] se traduit par deux vagues. La première correspond à la réduction en peroxyde :

$$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e \rightarrow H_2O_2$$

ou :

$$O_2 + 2\,H_2O + 2\,e \rightarrow H_2O_2 + 2\,OH^-$$

Cette réaction est irréversible.

La seconde correspond à la réduction du peroxyde :

$$H_2O_2 + 2\,e \rightarrow 2\,OH^-$$

ou :

$$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e \rightarrow 2\,H_2O.$$

Les potentiels de demi-palier donnés par Kolthoff et Lingane [28] sont de — 0,1 volt pour la première vague et de — 0,9 volt pour la seconde.

Le maximum dû à la première vague est très net et très prononcé; aussi est-il naturel de s'adresser à lui lorsqu'on veut étudier l'action d'une substance tensio-active.

Habituellement, on enregistre un polarogramme entre 0 et — 1,2 volt aux conditions optimums de sensibilité, à partir d'une solution de base qui favorise le développement du maximum et qui est constituée le plus souvent par une solution 0,01 N d'un électrolyte fort : ClLi, ClK, ClNa, etc.

En général, les techniques d'analyse par adsorption consistent à déterminer, en premier lieu, la hauteur du maximum dû à l'oxygène; à additionner ensuite la solution de petites quantités connues de substance à analyser; à mesurer, enfin, l'abaissement provoqué après chacune de ces additions. On peut ainsi déterminer un certain nombre de courbes d'étalonnage.

III. — Application en hydrologie.

Nous avons orienté nos recherches dans deux voies différentes :

— une première série d'expériences a considéré l'aspect physique du phénomène : étude de l'abaissement du maximum dû à l'oxygène dissous;

— une deuxième série s'est reportée à son faciès chimique : étude de la quantité d'oxygène entrant en réaction.

A. — Aspect physique et cathéséisme.

Diverses substances peuvent se trouver à l'état colloïdal dans les eaux naturelles; ce peuvent être des impuretés (alumino-silicates, matières organiques, etc.) ou des colloïdes naturels. L'action de ces substances sur le maximum dû à l'oxygène, légitime la recherche de son application soit au contrôle de l'épuration d'une eau, soit à l'examen des modifications chimiques provoquées par la floculation. C'est ainsi que Schwarz [40] a proposé une recherche du degré de pureté d'une eau potable; Prochazka [37], une détermination du degré de floculation dans l'épuration des eaux.

En ce qui concerne les eaux minérales, une application de ce phénomène a été faite aux eaux de plusieurs stations italiennes par G. Scaramelli et M.Riccioni [38]. De l'étude de polarogrammes obtenus à l'aide d'une solution 0,01 N de ClLi, additionnée successivement de 7, 14, 21 g. d'eau minérale par litre, ces auteurs déduisent que les effets soustractifs dus à l'eau minérale peuvent être décrits avec une approximation suffisante par l'équation suivante de Semerano [41] :

$$\log H_0/H = A \, . \, c$$

relation dans laquelle H_0 représente la hauteur du maximum observé

pour la solution 0,01 N de ClLi; H, cette hauteur, après l'addition d'eau minérale; *c* le nombre de grammes d'eau ajoutés par litre; A, une constante.

Par suite de difficultés diverses, le travail de Scaramelli et Riccioni ne nous est parvenu qu'après l'achèvement de la majeure partie de nos recherches. Aussi, nos expériences ont-elles été conduites dans des conditions différentes des leurs.

Notre mode opératoire a été le suivant :

On place dans le vase à électrolyse du polarographe 5 ml. d'une solution de ClNa 0,01 N et 4 ml. d'eau bidistillée bouillie, puis refroidie à l'abri de l'air. On opère alors un tracé polarographique pour déterminer la hauteur du maximum dû à l'oxygène dissous. On ajoute alors 1 ml. d'eau minérale, et un second polarogramme donne la hauteur du nouveau maximum.

Cette opération est répétée avec 2, 3, 4, 5 ml. d'eau minérale en expérimentant toujours sur 5 ml. de solution 0,01 N de ClNa additionnés de la quantité d'eau bidistillée bouillie, nécessaire pour obtenir un volume final de 10 ml.

Le réglage du polarographe pour obtenir les conditions optimums de sensibilité est le suivant :

Damping (amortissement)	1
Voltage multiplier (multiplicateur de tension)	1
Current multiplier (Réducteur de sensibilité)	1/1.500
Amplifier sensitivity (sensibilité de l'amplificateur)	100
Compensation of condenser current (compensation du courant condensateur).	0

L'amorce du maximum, dans nos conditions expérimentales, se produit vers — 0,1 volt avec la nappe de mercure comme anode, et se termine vers — 0,6 volt. Si on utilise comme électrode de référence l'électrode au calomel saturé (KCl. sat./HgCl/Hg), l'enregistrement doit partir de + 0,1 volt, l'amorce du maximum se produit vers 0 volt, et le retour à la valeur normale du potentiel vers — 0,5 volt (potentiel qui correspond à l'amorce de la deuxième vague de l'oxygène).

Par raison de commodité, les polarogrammes ont été enregistrés entre 0 et — 1 volt (anode constituée par une nappe de mercure), de façon à obtenir deux tracés sur chaque feuille de l'enregistreur.

Une première série d'expériences a servi pour connaître l'action de la concentration de l'eau sur le phénomène et permis de constater une différence très nette entre les phénomènes produits par l'eau « vivante » et l'eau floculée. Une deuxième série de recherches a étudié l'évolution de cette action au cours de la floculation.

Des très nombreux tracés réalisés (plus de 400 dans la première série, environ 200 dans la seconde), nous pouvons déduire les points suivants :

1° *L'équation de Scaramelli et Riccioni ne s'applique pas aux eaux bicarbonatées ferrugineuses.* — Des très nombreux essais effectués, nous

relèverons les suivants à titre d'exemple (les valeurs de A déduites de l'équation de Scaramelli et Riccioni, seront multipliées par 10^2 afin de simplifier cet exposé) :

	c	H_0	H	log H_0/H	A . 10^2
Eau n° 1 ..	1 ml.	62,5 mm.	49 mm.	0,10568	0,10568
	2 ml.	57 mm.	25,5 mm.	0,34933	0,17466
	3 ml.	53,5 mm.	10 mm.	0,72385	0,24128
Eau n° 2 ..	1 ml.	62,5 mm.	61 mm.	0,01055	0,01055
	2 ml.	57 mm.	41 mm.	0,14309	0,07154
	3 ml.	53,5 mm.	22,5 mm.	0,37617	0,12539
	4 ml.	51,5 mm.	10 mm.	0,71181	0,17795
Eau n° 3 ..	1 ml.	62,5 mm.	59 mm.	0,02503	0,02503
	2 ml.	57 mm.	40 mm.	0,15381	0,07690
	3 ml.	53,5 mm	22,5 mm.	0,38593	0,12864
	4 ml.	51,5 mm.	10 mm.	0,71181	0,17795
Eau n° 4 ..	1 ml.	62,5 mm.	44 mm.	0,15243	0,15243
	2 ml.	57 mm.	23,5 mm.	0,38480	0,19240
	3 ml.	53,5 mm.	11 mm.	0,68696	0,22898
Eau n° 5 ..	1 ml.	62,5 mm.	53 mm.	0,07160	0,07160
	2 ml	57 mm.	35 mm.	0,21180	0,10590
	3 ml.	53,5 mm.	20 mm.	0,42732	0,14244
	4 ml.	51,5 mm.	10 mm.	0,71181	0,17795
Eau n° 6 ..	1 ml.	62,5 mm.	46 mm.	0,13312	0,13312
	2 ml.	57 mm.	29 mm.	0,28605	0,14302
	3 ml.	53,5 mm.	18,5 mm.	0,46118	0,15372
	4 ml.	51,5 mm.	10,5 mm.	0,69062	0,17265
Eau n° 7 ..	1 ml.	62,5 mm.	58 mm.	0,03245	0,03245
	2 ml.	57 mm.	45 mm.	0,10266	0,05133
	3 ml.	53,5 mm.	36 mm.	0,17205	0,05735
	4 ml.	51,5 mm.	28 mm.	0,26465	0,06616

Comme il est facile de le voir d'après ces différents résultats, le coefficient A est loin d'être une constante : il varie même parfois dans de très larges proportions, en particulier pour les eaux n^{os} 2 et 3 de ce tableau.

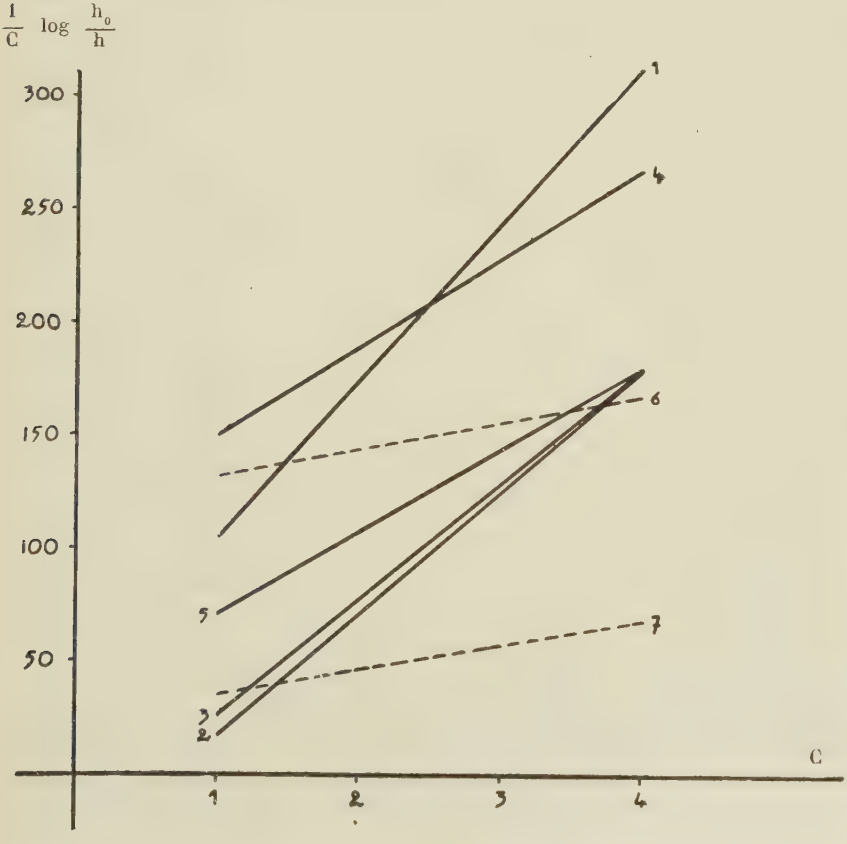
L'équation des auteurs italiens, qui décrivait « *quantitativement le phénomène avec une approximation suffisante* » alors qu'il s'agissait d'eaux suffisamment concentrées comme les eaux chlorurées sodiques sur lesquelles ils ont opéré (Lambro, Paniglia, Castrocaro), ne peut donc s'appliquer aux eaux bicarbonatées ferrugineuses françaises.

2° *Il est cependant possible de déduire des travaux de Semerano une équation applicable à ces eaux.* — La confrontation des valeurs obtenues pour log H_0/H fait ressortir entre elles une certaine parenté : il est aisé

de voir — en appelant C le volume d'eau minérale mis en œuvre dans nos conditions d'expérience — que ces valeurs divisées, non plus par c mais par C^2, deviennent suffisamment voisines. C'est ainsi, pour nous borner à deux exemples, que nous obtenons pour les eaux qui donnent les résultats les plus voisins (n° 1) ou les plus éloignés (n° 2) :

	C	$1/C^2 \log H_0/H$
	—	—
Eau n° 1	1 ml.	0,10568
	2 ml.	0,08744
	3 ml.	0,08043
Eau n° 2	1 ml.	0,01055
	2 ml.	0,03327
	3 ml.	0,04179
	4 ml.	0,04449

Il devenait dès lors légitime de tenter le tracé des courbes de variation du produit $1/C \log H_0/H$ en fonction de C. Le graphique ci-joint où le nombre de millilitres d'eau minérale utilisée est porté en abscisses et le terme $1/C \log H_0/H$ en ordonnées rend compte des résultats obtenus pour les 7 eaux choisies comme exemple.



Il devient ainsi facile de voir que, pour chaque eau examinée, on obtient, aux erreurs d'expérience près, un tracé rectiligne, et que l'inclinaison de la droite obtenue varie suivant l'échantillon étudié. Il nous était, dès lors, permis d'écrire la relation suivante :

$$1/C \log H_0/H = a + bC$$

ou :

$$\log H_0/H = aC + bC^2,$$

dans laquelle C représente le nombre de millilitres d'eau minérale contenus dans les 10 ml. du mélange placé dans le vase à électrolyse.

3° *Il est ainsi possible d'effectuer une étude polarographique de la floculation.* — Parmi les différents exemples donnés ci-dessus, deux d'entre eux (n°s 1 et 7) se rapportent à une même eau examinée avant et après floculation. Les tracés correspondants montrent entre les droites 1 et 7 une différence notable d'inclinaison : le coefficient *b* avait donc varié au cours de la floculation.

Nous avons repris nos opérations, pour notre deuxième série d'expériences : une eau de Bernadie a été examinée dès l'ouverture du flacon; cette eau a été placée ensuite dans un bécher, forme haute de 1 litre, conservé sous une cloche qui l'abritait des poussières. L'eau a été examinée au bout de 3, 7, 11, 24, 27, 33 et 48 heures, en effectuant avec soin le prélèvement toujours à la même distance de la surface (2 cm. environ) et sans entraîner de floculat.

En numérotant ces prises d'essai de 1 à 8 suivant leur ordre d'expérimentation, nous avons obtenu les résultats suivants :

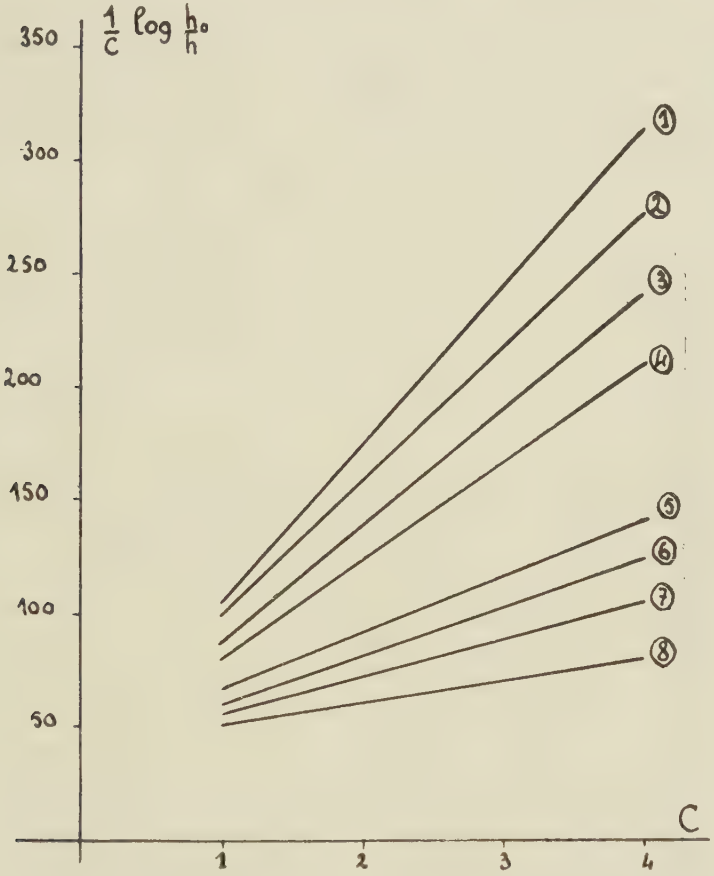
		C = 1 ml.	2 ml.	4 ml.
$1/C \log H_0/H$	n° 1	0,105	0,175	0,317
	n° 2	0,101	0,159	0,273
	n° 3	0,087	0,137	0,242
	n° 4	0,081	0,122	0,211
	n° 5	0,067	0,091	0,141
	n° 6	0,058	0,082	0,124
	n° 7	0,056	0,072	0,105
	n° 8	0,050	0,061	0,078

Le graphique ci-après, tracé à l'image du précédent, rend mieux compte de ces résultats.

Il est ainsi facile de voir que, sous l'influence de la floculation, les droites successives ont une inclinaison de plus en plus faible. Ces droites gravitent autour d'un point commun sensiblement placé sur l'axe des ordonnées et correspondant au paramètre *a* de notre équation : ce terme, qui dépend de la concentration ionique de l'eau, reste constant pendant

la durée de nos observations. Ce fait est en accord avec les constatations que nous ont permises nos recherches sur la conductivité.

Il est facile de mesurer sur un tracé millimétrique la pente des droites

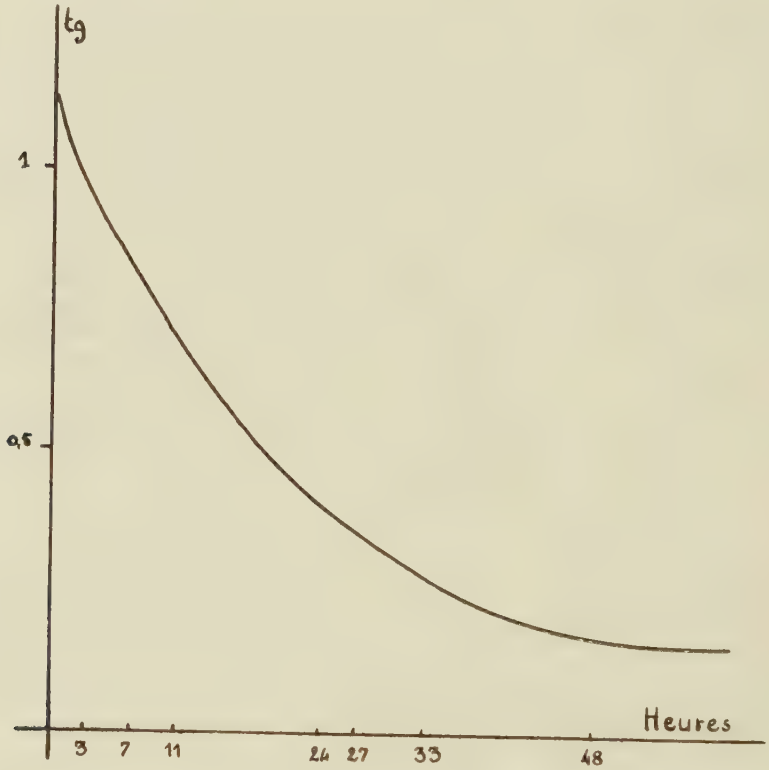


1 à 8 par la détermination de la tangente de l'angle qu'elles forment avec l'axe des abscisses. On obtient ainsi :

	tg		tg
N° 1	1,12	N° 5	0,40
N° 2	0,94	N° 6	0,34
N° 3	0,82	N° 7	0,26
N° 4	0,69	N° 8	0,16

Ces différentes valeurs nous donnent les grandeurs successives du paramètre *b* qu'il devient alors facile de suivre sur un graphique où elles sont portées en ordonnées et où les temps figurent en abscisses.

Ce tracé montre, de façon évidente, la présence dans l'eau minérale de substances tensio-actives, de colloïdes dont l'évolution est rapide : importante dans l'eau « vivante », leur proportion s'abaisse rapidement pendant les 24 premières heures environ, — période pendant laquelle nous avons vu le potentiel d'oxydo-réduction et le rH_2 de Clark croître pour atteindre leur maximum; elle s'abaisse ensuite plus lentement pour tendre, après 48 heures, vers une limite qui doit correspondre aux minimums observés sur les tracés relatifs aux deux propriétés précédentes. Au point de vue polarographique, cette limite marque l'action déprimante due à la seule concentration ionique de l'eau.



Dans ce phénomène, auquel nous avons déjà proposé [8] de donner le nom de *cathéséisme* (de κάθεσις = action d'abaisser), il convient donc de distinguer :

— une partie fixe ou *ionocathéséisme*, qui persiste dans l'eau vieillie;
— une partie variable, ou *colloïdocathéséisme*, apanage de l'eau fraîche, qui demeure cependant encore en partie, alors que cette eau ne donne plus de réaction positive à la benzidine, c'est-à-dire après qu'elle a perdu l'état « vivant ».

4° *Une autre observation s'impose.* — Toutes les eaux utilisées pour nos travaux sur la floculation proviennent, comme nous l'avons dit, de la source Cerisier de Bernadie et ont été embouteillées suivant la technique de Mme L. Blanquet et Armand.

Nous avions déjà noté, au cours des envois successifs qui nous ont été faits, que, à l'arrivée, certains flacons renfermaient une eau abondamment floculée, et nous avions rejeté toute bouteille présentant une précipitation quelconque, si légère fût-elle, visible à l'œil nu. En accord avec M. le Professeur Paul Blanquet, nous avions conservé uniquement pour nos expériences les récipients dont l'eau donnait une réaction positive à la benzidine.

Les tracés successifs qui figurent sur le graphique p. 39 font ressortir pour les eaux n^{os} 1 à 5 (les eaux n^{os} 6 et 7 sont des eaux floculées volontairement et correspondent aux eaux n^{os} 4 et 1) des différences très nettes de leur cathéséisme dès l'ouverture du récipient qui les renfermait.

Les deux paramètres *a* et *b* sont modifiés pour ces différents échantillons d'une même eau :

— le point commun de rencontre des droites n'existe plus et, par suite, la valeur du paramètre *a* varie pour chacune d'elles;

— leur inclinaison diffère; on trouve graphiquement pour le paramètre *b* les valeurs suivantes :

N° 1	1
N° 2	0,85
N° 3	0,80
N° 4	0,65
N° 5	0,65

Ces différents échantillons, donnant tous une réaction positive à la benzidine, possèdent donc un iono- et un colloïdocathéséisme différents. La polarographie permet de saisir beaucoup plus finement que la réaction chimique la bonne mise en œuvre du procédé de Mme L. Blanquet et Armand. Classant les échantillons d'après la valeur du coefficient *b*, il nous permet de les grouper en :

Excellente conservation	n° 1
Bonne conservation	n^{os} 2 et 3
Moyenne conservation	n^{os} 4 et 5

C'est aux eaux de cette première catégorie que nous nous sommes adressé pour l'étude précédente du phénomène de floculation.

Ainsi, l'étude du cathéséisme permet à la fois de connaître l'état de floculation d'une eau bicarbonatée ferrugineuse et de reconnaître la bonne utilisation du procédé employé pour sa conservation à l'état « vivant ».

Notre travail, tout en montrant les résultats parfaits que peut donner

à cet effet le procédé de Mme L. Blanquet et Armand, montre qu'il y a lieu de veiller avec soin aux conditions de son application si on veut maintenir entières ses qualités.

B. — Aspect chimique.

Le second point que nous nous étions fixé pour notre travail était l'étude de la quantité d'oxygène (1) entrant en réaction au cours de la floculation. Nous avons entrepris dans ce but une série de déterminations polarographiques de la quantité d'oxygène dissous dans l'eau, afin de tenter de connaître par les variations de sa dissolution les proportions de ce gaz utilisées à chaque instant pour l'oxydation des éléments réducteurs de l'eau minérale.

Rappelons d'abord l'ancienneté de l application de la polarographie à la détermination de l'oxygène dissous : les premiers travaux entrepris par Heyrovsky datent de 1927; depuis cette époque, un certain nombre d'auteurs ont approfondi l'étude de cette question; nous citerons parmi eux : Manning [34], pour son application à l'eau des lacs, et Giguère et Lauzier [22], pour celle à l'eau de mer.

Nous avons utilisé la première vague donnée par l'oxygène. Celle-ci, nous l'avons vu, s'amorce vers + 0,1 volt, et son demi-palier se situe vers — 0,1 volt. Son potentiel de départ, d'après Kolthoff et Miller [29], est pratiquement indépendant du pH, mais varie quelque peu suivant la nature et la concentration des ions présents. Toutes ces valeurs sont sensiblement respectées avec l'eau de Bernadie; en outre, la concentration naturelle de cette eau est suffisante pour rendre inutile l'adjonction d'une substance anti-maximum : l'enregistrement direct des polarogrammes est donc possible.

Nos déterminations ont été effectuées sur 10 ml. d'eau minérale avec le réglage suivant :

Damping	8
Voltage multiplier	1
Current multiplier	1 150
Amplifier sensitivity	100
Compensation	0

Etant donné que, pour nos travaux, l'allure des variations importe davantage que les valeurs absolues, nous n'avons pas cherché à effectuer de déterminations étalons avec une grande précision. Nous nous sommes

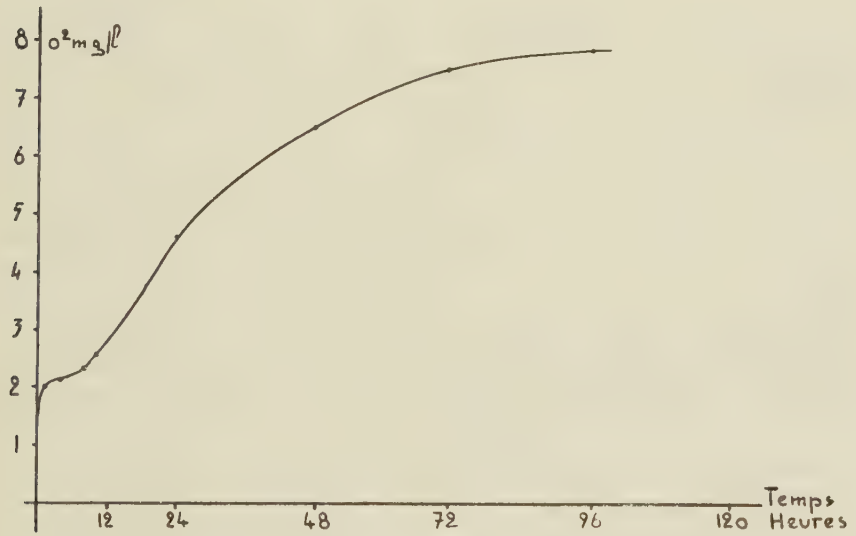
(1) De prime abord, on pourrait trouver légitime de procéder à l'évaluation des teneurs successives en ions Fe++, principal accepteur d'oxygène des eaux minérales. Mais la détermination polarographique de cet élément ne saurait se faire qu'en milieu privé complètement d'oxygène, condition irréalisable dans notre expérimentation. Le dosage de l'oxygène fixé ne peut davantage s'effectuer directement. C'est pourquoi nous nous sommes résolu, utilisant une voie indirecte, à suivre les proportions de ce gaz dissoutes dans l'eau à chaque instant.

contenté de données déjà admises et citées : d'après Vitek [47], une solution d'électrolyte fraîchement préparée contient 8 mg. d'O_2 par litre à la température de 20° C. Nous nous sommes par suite, simplement assuré que la hauteur du palier obtenu avec une solution ClNa 0,01 N est bien identique à celle du palier fourni par une eau de Bernadie complètement floculée; ces deux hauteurs, comme on pouvait le prévoir, étaient sensiblement égales et s'élevaient à 8 cm. environ : ce qui permet d'écrire que, dans nos conditions d'expérience, 10 mm. équivalent grossièrement à 1 mg. d'O_2.

L'évolution a été la suivante :

2 heures	2,0 mg.	24 heures	4,6 mg.
4 heures	2,1 mg.	48 heures	6,5 mg.
8 heures	2,3 mg.	72 heures	7,5 mg.
10 heures	2,6 mg.	96 heures	7,8 mg.

Nous porterons ces différentes valeurs sur un graphique comportant les hauteurs en ordonnées et les temps en abscisses. On a alors la courbe moyenne ci-après :



On pouvait toutefois se demander quelles étaient, sur ce tracé, les incidences dues à l'ion Fe^{+++}, au CO_2, aux éléments réducteurs. Nous examinerons ces divers points successivement avant de tenter une interprétation de nos résultats.

1° *Influence possible de l'ion* Fe^{+++}. — Il est connu que l'ion Fe^{+++} provoque la formation d'un palier, dans les conditions ordinaires, dès 0 volt. La question se posait, par suite, de savoir si ce palier n'interférait pas avec la première vague due à l'oxygène.

Nous avons vérifié qu'une solution privée d'oxygène et contenant 15 mg. d'ion Fe^{+++} par litre donne lieu, dans nos conditions de réglage du polarographe, à un palier assez important.

Mais, dans l'eau minérale, le fer, oxydé en Fe^{+++}, ne reste pas en solution : il précipite à l'état d'hydrate floconneux. Il reste bien présent dans l'eau minérale sous forme de traces ionisées, mais sa proportion n'atteint dans aucun cas 15 mg. par litre. De plus, il se trouve dans une solution complexe renfermant une proportion importante de carbonates acides.

C'est pourquoi nous avons additionné la solution dégazée d'ion Fe^{+++} d'une quantité de carbonate acide de sodium telle que le soluté présente un pH sensiblement équivalent à celui de l'eau minérale. Nous avons alors constaté que la solution ne donne plus aucun palier au polarographe entre 0 et — 0,6 volt.

Il nous est donc permis de conclure que l'ion Fe^{+++} n'intervient pas dans nos conditions d'expérience, et que les paliers que nous avons observés sont bien dus à la seule présence de l'oxygène dissous.

2° *Influence du* CO_2. — Il ne saurait évidemment ici être question d'une dérogation à la loi de Dalton sur la solubilité des mélanges gazeux. La présence du CO_2 libre vient cependant troubler la solubilisation de l'oxygène dans l'eau minérale.

L'eau bicarbonatée de Bernadie renferme, en effet, 1 g. 17 de CO_2 libre par litre. La solubilité de ce gaz étant de 0,90 g. environ par litre d'eau pour la température de 20° C. [23], qui est celle du laboratoire, un dégagement plus ou moins rapide du CO_2 doit se produire lorsque l'eau minérale est abandonnée à l'air libre. Par suite de la forme haute des béchers de 1 litre utilisés pour nos expériences, le CO_2 ainsi dégagé, retenu par les parois, constitue, en raison de sa densité, une nappe qui surmonte la surface liquide et l'isole de l'atmosphère : la pénétration de l'air au contact de l'eau minérale et la dissolution de l'oxygène dans cette eau peuvent ainsi se trouver gênées.

Pour dégager les conséquences de ce phénomène, nous avons réalisé les expériences suivantes :

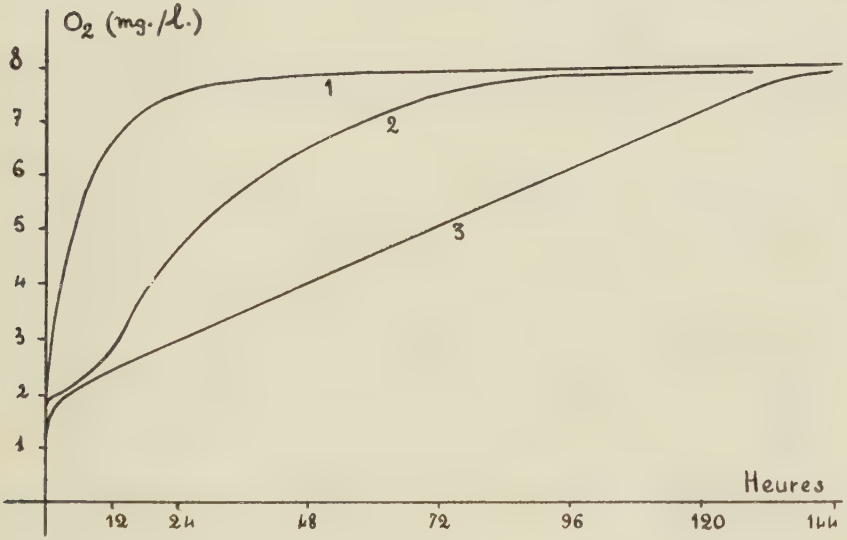
a) Une solution de ClNa, dégazée par ébullition prolongée et refroidie à l'abri de l'air, a été placée dans un bécher identique à celui de nos expériences;

b) Une eau de table du commerce, qui, d'après un dosage effectué au laboratoire, renferme 2,85 g. de CO_2 libre par litre, a été mise dans un récipient semblable.

Des dosages polarographiques de l'oxygène dissous ont été pratiqués à intervalles rapprochés, en opérant les prélèvements par pipette avec

soin pour éviter toute agitation des liquides. Les résultats sont les suivants :

Sol. de ClNa dégazée		Eau de table riche en CO_2 libre	
1 heure	3,2 mg./l.	3 heures	1,9 mg./l.
3 heures	4,0 mg./l.	7 heures	2,2 mg./l.
6 heures	5,1 mg./l.	24 heures	3,1 mg./l.
7 heures	5,4 mg./l.	48 heures	3,9 mg./l.
8 heures	5,8 mg./l.	72 heures	5,0 mg./l.
9 heures	6,1 mg./l.	124 heures	7,2 mg./l.
10 heures	6,3 mg./l.		
27 heures	7,6 mg./l.		
32 heures	7,7 mg./l.		



Le tracé ci-joint, sur lequel figurent les trois courbes de variation de la valeur du palier d'O_2 dissous correspondant à ces deux expériences et à l'eau de Bernadie, fait ressortir que :

a) en l'absence de CO_2 libre, la dissolution de l'oxygène est très rapide et la saturation est atteinte en 24 heures environ;

b) en présence de CO_2 libre, cette dissolution est ralentie; la saturation n'est atteinte qu'au bout de 136 heures pour l'eau de table fortement carboniquée;

c) le tracé de l'eau de Bernadie, moins riche que la précédente en CO_2, s'inscrit entre ces deux extrêmes.

Tout se passe comme si la vitesse de dissolution dans l'eau de l'O_2 de l'air était d'autant plus faible que la solution est plus riche en CO_2 libre et dégage davantage d'anhydride carbonique.

3° *Action des ions réducteurs.* — Alors que les courbes obtenues avec la solution dégazée et l'eau de table riche en CO_2 sont parfaitement régulières, les multiples tracés effectués avec l'eau de Bernadie présentent un accident plus ou moins accusé se traduisant par une convexité vers la ligne des abscisses. Ce phénomène s'atténue au bout de 24 heures, et la courbe reprend alors son allure théorique. On pouvait penser que cette particularité était due à l'utilisation d'une partie de l'oxygène dissous réagissant sur les éléments réducteurs de l'eau minérale.

Pour démontrer le bien-fondé de cette hypothèse, nous avons repris l'étude de la dissolution de l'oxygène de l'air, dans nos conditions d'expérience habituelles, sur les deux solutions suivantes :

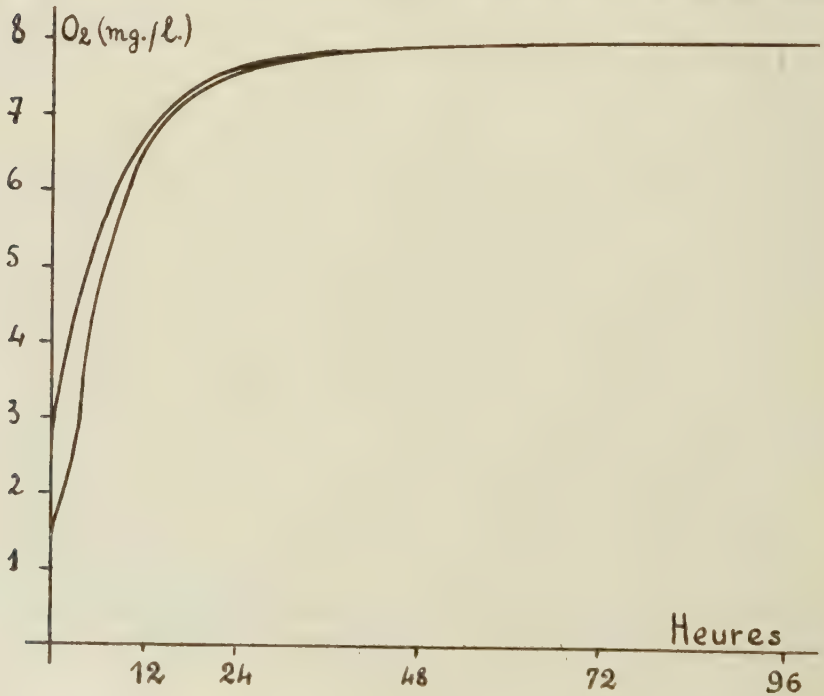
Solution A :	ClNa		6 g.
	CO_3HNa		0,50 g.
	Eau dégazée par ébullition	qsp.	1.000 ml.
Solution B :	SO_4Fe		0,40 g.
	Solution A	qsp.	1.000 ml.

La solution témoin A nous a donné pour la vitesse de dissolution de l'oxygène des valeurs identiques à celles déjà observées avec la solution de ClNa des expériences précédentes.

Avec la solution B, les résultats sont différents; on obtient, en effet :

1 heure	1,9 mg./l.	6 heures	4,7 mg./l.
2 heures	2,4 mg./l.	10 heures	6,1 mg./l.
3 heures	3,2 mg./l.	24 heures	7,5 mg./l.

En portant les valeurs obtenues pour les deux solutions sur un même



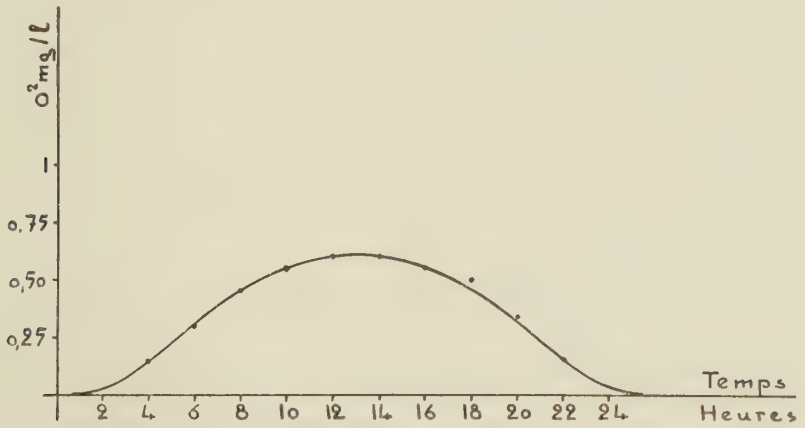
graphique (oxygène en ordonnées et temps en abscisses), on constate que les courbes obtenues ne diffèrent entre elles qu'au cours des premières 24 heures environ, puis se raccordent parfaitement. La courbe de variation de la solution B diffère de celle de la solution A par la convexité vers la ligne des abscisses qu'elle présente au cours des premières heures.

Ainsi, en présence d'ion Fe^{++} et en milieu riche en CO_3H^-, une partie de l'oxygène dissous est entrée en réaction et a échappé au dosage polarographique.

Bien qu'inexact mathématiquement, il est commode, en raison de la parfaite concordance des tracés en leurs points autres que la convexité de la courbe B, de considérer à chaque instant la quantité d'oxygène fixée comme représentée par la différence des ordonnées des deux courbes au même temps.

4° *Interprétation.* — En traçant la courbe théorique qui correspondrait à une eau de Bernadie privée de tout élément réducteur, on peut, par analogie, considérer la différence entre les ordonnées au même moment des deux courbes théorique et réelle comme représentant la quantité d'oxygène fixée pendant cet instant par les éléments réducteurs de l'eau minérale.

En portant sur un nouveau graphique ces différences en ordonnées et les temps en abscisses, nous obtenons le tracé suivant :



De ce tracé, on peut déduire que l'oxygène passe d'abord en solution dans l'eau, peut-être comme l'a écrit Silvestroni [42], par formation transitoire d'H_2O_2 dans la couche superficielle du liquide. Très vite, lorsqu'une certaine tension d'oxygène dissous est atteinte, l'oxydation commence : la quantité d'oxygène fixée croît alors rapidement, pour atteindre un maximum au bout de 12 heures environ; elle décroît ensuite et, vers 24 heures, l'oxydation est complètement terminée.

Il faut noter le fait que tout l'oxygène dissous ne sert pas à l'oxydation

des éléments réducteurs : une partie reste en solution, et sa proportion augmente à chaque instant, comme s'il existait un véritable coefficient de partage entre l'oxygène utilisé par les éléments du type Fe^{++} et celui fixé par dissolution.

Alors que l'oxydation s'effectue en 24 heures environ, pour toutes les solutions renfermant du CO_2 libre, la dissolution de l'oxygène semble se terminer seulement vers 136 heures.

TROISIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Il conviendrait actuellement de mettre en rapport les divers résultats que nous avons obtenus au cours de nos différentes études physico-chimiques et chimiques de la floculation des eaux bicarbonatées ferrugineuses, puis de les intégrer dans la théorie explicative de ce phénomène, dont nous avons donné l'essentiel dans la première partie de ce travail.

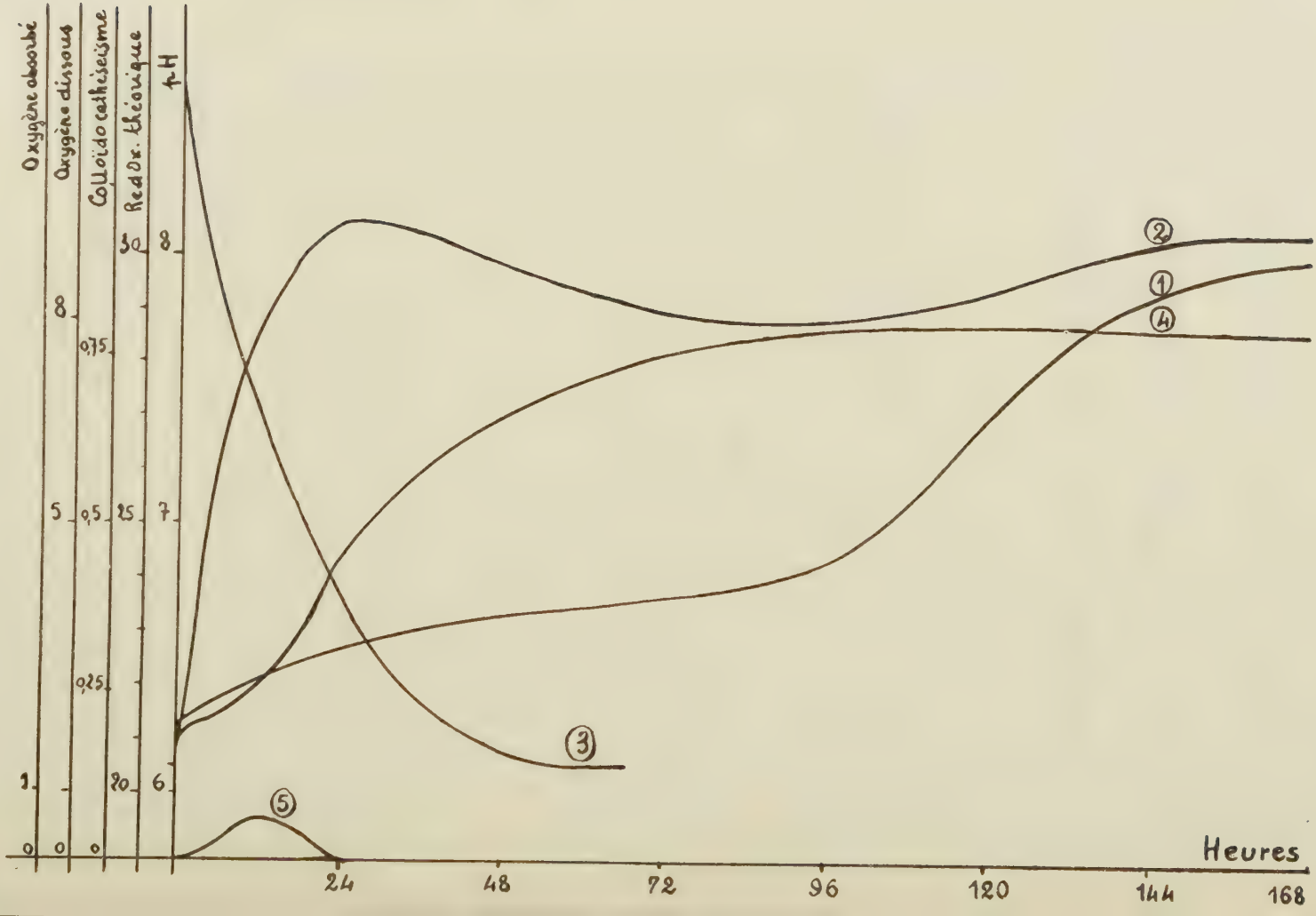
I. — Discussion propre à nos résultats.

Il est démonstratif de rapprocher dans ce but certains tracés qui figurent déjà dans les chapitres précédents. Pour rendre plus claire l'interprétation d'ensemble que nous nous proposons d'effectuer, nous réunirons par suite, sur un même graphique, les courbes représentatives des variations de :

1. — pH;
2. — Red-Ox théorique à 18° et pH 7;
3. — Colloïdo-cathéséisme;
4. — Oxygène dissous;
5. — Oxygène absorbé.

Il apparaît ainsi clairement que l'oxydation des éléments réducteurs s'effectue pendant les 24 premières heures qui suivent l'arrivée de l'eau au contact de l'atmosphère. Elle est due à l'oxygène, qui se dissout alors dans l'eau, mais dont la solubilisation est ralentie par le dégagement de CO_2, qui forme une nappe protectrice à la surface liquide et empêche le contact direct eau et air.

Au cours des 12 premières heures, la quantité d'oxygène fixée par unité de temps va en croissant. La diminution concomitante des réducteurs présents dans l'eau se traduit par une augmentation du potentiel d'oxydo-réduction; celui-ci atteint la neutralité Red-Ox aux environs de la douzième heure : l'eau perd alors son caractère réducteur et ne nous paraît plus mériter à partir de cet instant l'épithète d'élément « vivant ».


Oxygène absorbé
Oxygène dissous
Colloïdo cathiserisme
Red Ox. théorique
pH
8
5
1
0
0
0
0,75
0,5
0,25
30
25
20
8
7
6
①
②
③
④
⑤
Heures
24
48
72
96
120
144
168

Pendant les 12 heures suivantes où va, en effet, s'achever l'oxydation des ions réducteurs, le potentiel d'oxydo-réduction a atteint la zone oxydante et doit ses propriétés à la fois à l'oxygène dissous dans l'eau et aux ions oxydants qui se sont constitués et restent en partie présents dans le liquide.

En effet, l'évolution des colloïdes en voie de floculation qui se poursuit depuis l'origine, comme le montre la courbe du colloïdo-cathéséisme, n'est pas achevée : elle se poursuivra régulièrement, mais de plus en plus lentement, pendant les 48 premières heures: elle tendra ensuite vers une limite qu'elle atteint après la soixante-douzième heure, comme le font comprendre à la fois les courbes du colloïdo-cathéséisme et du potentiel d'oxydo-réduction théorique.

C'est à ce moment que la dissolution de l'oxygène tend à se terminer, tandis que le potentiel Red-Ox prend sa position d'équilibre définitive.

Peu après la quarante-huitième heure également, la courbe du pH, dont la variation était jusque-là sensiblement continue, semble indiquer que le dégagement du CO_2 libre est alors terminé, — fait que pourrait corroborer la courbe de dissolution de l'oxygène — et que commence celui du CO_2 combiné sous forme de bicarbonates alcalino-terreux. La vitesse de décomposition de ces derniers s'accroît rapidement vers la quatre-vingt-seizième heure, alors que la saturation de l'eau en oxygène dissous est achevée.

Cependant, l'évolution de la conductivité montre que la variation de la minéralisation totale est lente. Elle se termine seulement vers le douzième ou le quatorzième jour, au moment où la composition chimique de l'eau semble se stabiliser : on ne peut oublier les véritables phénomènes de permutation Ca — Mg qui paraissent se produire par la suite dans l'eau restée au contact de son floculat.

II. — Les résultats actuels et la théorie de la floculation.

Nos résultats viennent s'intégrer harmonieusement dans la théorie de la floculation, telle que l'ont exposée Mme Blanquet et L. Armand [4], et permettent d'approfondir, en outre, la connaissance de certains temps de ce processus.

Le principal phénomène qui intervient dans la floculation est l'oxydation de certains éléments de l'eau minérale par l'oxygène de l'air.

Notre travail fait ressortir que, dans un réservoir, l'oxygénation de l'eau, retardée par la nappe de CO_2 constituée à la surface liquide, s'effectue avec une certaine lenteur et peut être comparée seulement par ses résultats définitifs avec les phénomènes brutaux dus au barbotage d'un courant gazeux continu dans un volume réduit d'eau minérale.

Egalement, dans ces conditions, l'oxydation des corps réducteurs du liquide n'est plus immédiate : elle débute seulement lorsque la tension de l'oxygène dissous a atteint une valeur minimum donnant ainsi lieu

à un premier temps très bref où l'eau conserve ses propriétés natives dans leur quasi-intégrité.

L'oxydation s'accélère ensuite pendant une deuxième période, au cours de laquelle l'eau minérale, conservant ses propriétés réductrices, mérite l'épithète de « vivante ». Ce nouveau temps se termine lorsque le potentiel d'oxydo-réduction atteint la neutralité.

La fixation de l'oxygène se poursuit ensuite en s'atténuant pour finalement devenir nulle. L'eau a alors acquis un potentiel oxydant, qui atteint son maximum en fin de période.

La présence des colloïdes naturels, auxquels viennent se joindre ceux constitués par la formation d'oxyde de Fe^{+++}, se manifeste dès l'émergence de l'eau. La floculation commence toutefois immédiatement; elle se poursuivra bien après l'oxydation complète des ions réducteurs, donnant ainsi lieu à une quatrième période, dont la durée, à elle seule, équivaut aux précédentes.

Aux phénomènes d'oxydation se superpose dès le début un second processus dû au dégagement du CO_2. On constate, en effet, très rapidement l'insolubilisation des sels alcalino-terreux qui accompagnent dans leur précipitation les colloïdes floculés. Toutefois, ce n'est qu'après l'oxydation complète des réducteurs que le départ du gaz carbonique provoque le dépôt important des sels de calcium et de magnésium. Ce dernier temps se produit donc tardivement après la « mort » de l'eau minérale, et s'achève simultanément avec l'oxygénation de cette eau.

A la simple division de la floculation en deux périodes : oxygénation et perte du CO_2, il nous est ainsi possible de substituer six temps différents :

1° eau native;
2° eau vivante;
3° eau morte, non entièrement oxydée et floculée;
4° eau morte, entièrement oxydée, mais non entièrement floculée;
5° eau morte terminant son oxygénation et précipitant encore les alcalino-terreux par départ du CO_2;
6° eau morte, entièrement oxygénée, ayant atteint un état d'équilibre alcalino-terreux.

CONCLUSIONS

De notre étude presque entièrement physico-chimique de la floculation des eaux bicarbonatées ferrugineuses, nous conclurons :

I. — La floculation, due en premier lieu à l'oxydation des éléments réducteurs de l'eau minérale, est un phénomène complexe dans lequel on peut distinguer plusieurs temps :

1° eau native, de durée excessivement courte;
2° eau vivante, toujours réductrice;
3° eau morte, déjà oxydante, mais non entièrement floculée et oxydée;
4° eau morte, entièrement oxydée, achevant sa floculation;
5° eau morte floculée, achevant son oxygénation et la précipitation de ses éléments alcalino-terreux;
6° eau morte, ayant atteint un état d'équilibre.

II. — L'étude de la résistivité électrique montre que l'insolubilisation des éléments de l'eau s'effectue lentement. Elle ne permet pas de saisir les phénomènes dus à l'action de l'oxygène.

III. — Dans l'eau floculée, tout l'ion Fe^{++} disparaît; il subsiste encore, même après un temps prolongé, des traces décelables d'ion Fe^{+++}.

La silice disparaît en partie, mais reste en grande proportion en solution.

Les alcalino-terreux accusent au total un appauvrissement progressif. Il semble finalement se produire entre l'eau et son floculat une véritable permutation au cours de laquelle un échange aurait lieu entre le calcium en solution et le magnésium d'abord précipité.

IV. — L'étude polarographique permet de :

a) délimiter les temps d'absorption de l'oxygène;
b) montrer la présence des colloïdes par leur action sur le maximum dû à l'oxygène dissous dans une solution électrolytique;
c) ce dernier point nous a permis de déterminer le cathéséisme des eaux minérales, d'indiquer la loi mathématique qui le régit, de distinguer un colloïdo-cathéséisme et un iono-cathéséisme;
d) l'étude de ces deux nouvelles propriétés des eaux minérales peut permettre de s'assurer de leur bon état de conservation, d'étudier la valeur et de contrôler la bonne mise en application d'un procédé d'embouteillage.

BIBLIOGRAPHIE

1. Armand (L.) et Lescœur (L.). — Recherches sur la floculation des eaux bicarbonatées. *C. R. XIV^e Congrès internat. hydrol. clim. et géol. méd.*, Toulouse, 4-8 oct. 1934, p. 594.
2. Arsonval (D') et Bordas. — Observation au sujet de la note de MM. Henrijean (E.) et Kopaczewski (W.). *C. R. Acad. sc.*, 1924, **179**, 912.
3. Barthe (L.) et Dufilho (E.). — Dosage du sodium; applications aux eaux minérales et aux liquides biologiques. *Bull. trav. Soc. pharm. Bordeaux*, 1926, **64**, 162.
4. Blanquet (Mme L.), Armand (L.), Davoust (J.) et Régnier (M.-T.). — Contribution à l'étude de la floculation des eaux minérales. *Ann. Inst. hydr. clim.*, 1935, **10**, 186.
5. Blanquet (P.). — Contribution à l'étude de la conductivité des solutions salines renfermant plusieurs ions, application aux eaux minérales. Thèse doct. sc. Strasbourg, 1946.
6. Blanquet (P.) et Duhamel (J.). — A propos d'une modification de la méthode de Kohlrausch pour la mesure des conductivités : 1° montage expérimental; 2° calcul d'erreur. *Comm. réunion Soc. pharm. Sud-France*, Toulouse, 9 juin 1951 (sous presse).
7. — Remarques au sujet de la construction des thermostats. *Ann. Inst. hydr. clim.*, 1949, **20**, 72.
8. Cazaux (P.), Blanquet (P.) et Canellas (J.). — Etude polarographique de la floculation des eaux bicarbonatées ferrugineuses; aspect physique. *Comm. réunion Soc. pharm. Sud-France*, Toulouse, 9 juin 1951 (sous presse).
9. Charmaison (P.). — Eaux minérales ferrugineuses de Bernadie. Thèse doct. pharm. Strasbourg, 1941.
10. Corre (A.). — Le pH et le rH_2 des eaux minérales de Vichy. Thèse doct. pharm. Strasbourg, 1947.
11. Creyx (M.). — La cure hydrominérale. *Public. de l'Univers. de Bordeaux*, 1945-1946, **7**, 71.
12. Daniel. — Colloïdes et eaux minérales. Thèse doct. méd. Paris, 1909-1910.
13. Davoust (J.). — Quelques recherches sur la floculation des eaux bicarbonatées ferrugineuses. Thèse doct. pharm. Toulouse, 1937.

14. Dawood (M.). — Etude de la floculation des eaux de Royat. Thèse pharm. Strasbourg, 1940.
15. Denigès (G.). — Mode d'emploi de la benzidine dans la recherche des oxydants directs et indirects. *Bull. trav. Soc. pharm. Bordeaux*, 1906, **46**, 321.
16. — Théorie et modification rationnelle de la réaction de Malaquin pour la caractérisation de la strychnine. *Bull. trav. Soc. pharm. Bordeaux*, 1911, **51**, 145.
— Recherche rapide des nitrates et des nitrites dans les eaux à l'aide d'un nouveau réactif hydrostrychnique. *Bull. trav. Soc. pharm. Bordeaux*, 1911, **51**, 204.
17. Fenayrol (J.). — Floculation de l'eau bicarbonatée ferrugineuse de Bernadie (Augnat, Puy-de-Dôme). Thèse doct. pharm. Strasbourg, 1944.
18. Fiessinger (N.), Olivier (H.R.) et Herbain (M.). — Les diagnostics biologiques et fonctionnels. Maloine, 1949, 531.
19. Foucaud et Chamagne. — Recherches physico-chimiques sur les eaux minérales de Châtel-Guyon. *C. R. Soc. biol.*, 1907, **62**, 465.
20. Garrigou (F.). — Etat colloïdal des métaux dans les eaux minérales. Oxydases naturelles; leur action thérapeutique. *C. R. Acad. sc.*, 1904, **138**, 1067.
21. Géraud (Y.). — Dosage acidimétrique de la salinité par la méthode du Zéocarb. Application à l'hydrologie. Thèse doct. pharm. Strasbourg, 1948-1949.
22. Giguère (P.-A.) et Lauzier (L.). — Le dosage polarographique de l'oxygène dissous dans l'eau de mer. *Can. J. Research.*, 1945, **23-B**, 76.
23. Girard (Ch.), Griner (G.) et Pabst (A.). — *Agenda du chimiste*, p. 151, Hachette, édit., 1897.
24. Glénard (R.). — Sur les propriétés physico-chimiques des eaux de Vichy. Pouvoir catalytique. Thèse doct. méd. Paris, 1910-1911.
25. Heen (P. de) et Michels (H.). — Sur les substances à l'état particulaire des eaux minérales. *Presse médicale* (Suppl.), 1925, **13**, 675.
26. Henrijean (E.) et Kopaczewski (W.). — Les colloïdes et les eaux minérales. *C. R. Acad. sc.*, 1924, **179**, 909.
27. Heyrovsky (J.). — Polarographie. *Springer Verlag*, Vienne, 1941, 514 p.
28. Kolthoff (I. M.) et Lingane (J. J.). — Polarography. *Interscience publishers, Inc.*, New-York, 1946, 510 p.
29. Kolthoff (I. M.) et Miller (C. S.). — The reduction of oxygen at the dropping mercury electrode. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1013.
30. Lagadec (R.). — Influence de la floculation sur le pouvoir anagotoxique de quelques eaux minérales ferrugineuses. Thèse doct. pharm. Bordeaux, 1948.

31. Laubie (H.). — Action de l'ion ferrique sur le réactif hydrostrychnique. Recherche des nitrites dans les eaux ferrugineuses. *Bull. trav. Soc. pharm. Bordeaux*, 1949, **87**, 121.

32. Lescœur (L.) et Géraud (Y.). — Détermination globale de la salinité d'une eau par acidimétrie au moyen de l'adsorption-permutation. *Bull. Acad. méd.*, 1948, **132**, 341.

33. Leullier (A.), Velluz (L.) et Griffon (H.). — Sur le microdosage du potassium sous forme de cobaltinitrite. *Bull. Soc. chim. biol.*, 1928, **10**, 891.

34. Manning (W. M.). — A method for obtaining continuous records of dissolved oxygen in Lake waters. *Ecology*, 1940, **21**, 509.

35. Monnier (D.). — Analyse polarographique. *Pharm. Act. Helv.*, 1948, **23**, 10.

36. Piéry (M.), Enselme (J.) et Jourdain (R.). — Contribution à l'étude des boues ferrugineuses recueillies au griffon des eaux minérales. *Ann. Inst. hydr. clim.*, 1938, **12**, 31.

37. Prochazka (R.). — Détermination polarographique du degré de floculation dans l'épuration des eaux. *Chim. et Ind.*, 1933, **29**, 281.

38. Scaramelli (G.) et Riccioni (M.). — Sul potere soppressivo specifico di alcune acque minerali. *Bol. Sci. Fac. Chim. Id.* (Bologne), 1940, 94.

39. Scholander (A.). — Introduction to practical polarography. *Jul. Gjellerups Forlag*, Kobenhavn, 1950.

40. Schwarz. — Détermination polarographique du degré de pureté d'une eau potable. *Z. Anal. Chem.*, 1939, **115**, 161.

41. Semerano (G.). — *Arch. Sci. Biol.*, 1934, **20**, 335.

42. Silvestroni (P.). — Applicazioni polarografiche allo studio delle superfici liquide. *La ricerca scientifica*, 1949, **19**, 902.

43. Tach (M.). — Applications de la méthode polarographique dans l'industrie pharmaceutique. *Cahiers Inst. pharm. industr.*, 1947.

44. Touplain (F.). — Analyse générale des eaux. Ch. Béranger, édit., Paris, 1922, 244 p.

45. Vellinger. — Tables de pH. Station océanographique de Salammbo (Tunisie), oct. 1930.

46. Verdier Edgar T.). — Les principes et les applications de la méthode polarographique d'électro-analyse. Hermann et Cie, 1943, 100 p.

47. Vitek (V.). — *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1935, **7**, 537.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 5

PREMIERE PARTIE. — ***La floculation des eaux minérales*** 7

DEUXIEME PARTIE. — ***Etude de la floculation*** 12

CHAPITRE I. — **Les variations de la minéralisation totale** 12

I. — *La méthode permuto-titrimétrique* 12

II. — *Justification de l'utilisation de la méthode permuto-titrimétrique* 13

III. — *Résultats obtenus* 15

CHAPITRE II. — **Le sort de certains éléments** 18

CHAPITRE III. — **Les variations du pH, du potentiel d'oxydo-réduction et du rH_2** 21

CHAPITRE IV. — **Les variations de la résistivité et de la conductivité.** 27

CHAPITRE V. — **Etude polarographique** 33

I. — *Principe de l'analyse polarographique* 33

II. — *L'analyse par adsorption* 35

III. — *Application en hydrologie* 36

A. — Aspect physique et cathéséisme 36

B. — Aspect chimique 44

TROISIEME PARTIE. — ***Interprétation des résultats*** 51

CONCLUSIONS 55

BIBLIOGRAPHIE 56

Dépôt légal effectué en 1952 (2e trimestre).

26084. — Imprimeries Delmas, Bordeaux (31.0192).

QUESTION PROPOSÉE PAR LA FACULTÉ

Notions récentes sur la flore des eaux médicinales

Vu le Doyen:
Pour le Doyen :
L'Assesseur,
R. SIGALAS.

Vu, bon a imprimer :
Bordeaux, le 15 janvier 1952.
Le Président,
M. CREYX.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 22 janvier 1952.
Le Recteur,
E. DELAGE.